



Structuration sous cisaillement de copolymères à blocs de type ABA

Julien Blanckaert

► To cite this version:

Julien Blanckaert. Structuration sous cisaillement de copolymères à blocs de type ABA. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0016 . tel-01135305

HAL Id: tel-01135305

<https://theses.hal.science/tel-01135305>

Submitted on 25 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'INSA DE LYON

ED34 Matériaux de Lyon

Pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT

par

Julien BLANCKAERT

Structuration sous cisaillement de copolymères à blocs de type ABA

Directeurs de thèse : René FULCHIRON ; Jean-François GERARD

Soutenance prévue le 11 février 2014 devant la commission d'examen

JURY :

Professeur	L. BENYAHIA	Université du Maine	(examineur)
Directeur de recherche CNRS	M. CLOITRE	ESPCI ParisTech	(rapporteur)
Maître de conférences (HDR)	R. FULCHIRON	Université Lyon 1	(directeur de thèse)
Professeur	J-F. GERARD	INSA de Lyon	(co-directeur de thèse)
Professeur	P. Van PUYVELDE	KU Leuven	(rapporteur)
Maître de conférences	G. SUDRE	Université Lyon 1	(examineur)

Cette thèse a été préparée au Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères
IMP@INSA & IMP@LYON1

Résumé :

Les copolymères à blocs s'auto-assemblent selon diverses morphologies nanostructurées. La morphologie initiale, composée de domaines localement ordonnés mais aléatoirement orientés, peut être modifiée (transition ordre-ordre) ou orientée par l'application d'un stimulus externe contrôlé tel qu'un champ électrique, magnétique ou de force.

Nos travaux s'attachent à étudier les changements de structures de copolymères à blocs de type ABA durant et après l'application d'un cisaillement simple contrôlé à l'état fondu. Les copolymères étudiés sont : des polystyrène-*bloc*-polyisoprène-*bloc*-polystyrène contenant 14 %, 17 % et 22 % de styrène et un copolymère acrylique. Les premiers présentent une morphologie initiale cylindrique hexagonale (*HEX*) et possèdent une transition ordre-ordre vers la morphologie sphérique cubique centrée (*BCC*) dont la température augmente avec le ratio styrène/isoprène. Le copolymère acrylique présente une morphologie lamellaire.

Plusieurs techniques expérimentales permettant un suivi *in-situ* ont permis d'étudier les modifications de morphologies ainsi que les cinétiques qui leur sont associées : couplage entre microscope optique à lumière polarisée et une platine de cisaillement, rhéométrie, couplage diffusion des rayons X et platine de cisaillement.

Dans le cas d'une morphologie *HEX*, l'application d'un cisaillement oscillatoire à forte déformation (*LAOS*) peut engendrer une orientation des cylindres selon la direction du cisaillement avec le plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement. Les conditions thermomécaniques que sont la température, la déformation et la fréquence de sollicitation se sont révélées être des paramètres clefs quant à la qualité de l'orientation finale. Des plages de conditions optimales ont été identifiées.

La cinétique de cette orientation est également dépendante de ces paramètres. Pour une température donnée, le temps de structuration décroît en suivant une loi puissance lorsque la déformation ou la fréquence augmentent. En revanche, l'augmentation de la température rallonge le temps de structuration.

Une étude d'échantillons *post-mortem* ayant subi divers traitements thermomécaniques a permis d'appréhender de possibles mécanismes d'orientation des cylindres.

La sollicitation de matériaux présentant la transition ordre-ordre à proximité de leur T_{OOT} a mis en évidence une augmentation de celle-ci par l'application d'un cisaillement.

En ce qui concerne la morphologie lamellaire, en fonction des conditions de sollicitations, l'orientation des lamelles est soit perpendiculaire à la direction de cisaillement, soit parallèle à celle-ci mais perpendiculaire au plan de cisaillement.

Mots-clés :

copolymères à blocs, structuration sous cisaillement, morphologie, rhéologie, SAXS, cinétique de structuration.

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Etude Bibliographique	7
---	---

Introduction :	11
I.1 Généralités sur les copolymères à blocs en masse :	11
I.1.1 Les différents copolymères :	11
I.1.2 La copolymérisation :	13
I.1.3 Morphologie des copolymères à blocs en masse :	14
I.1.4 Propriétés mécaniques des copolymères en masse :	15
I.2 Diagrammes de phases et transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs AB :	18
I.2.1 Les transitions ordre/désordre, Order-Disorder-Transition/Microphase-Separation-Transition :	18
I.2.2 Le diagramme de phase :	20
I.2.3 La transition ordre-ordre ; OOT :	23
I.2.4 La Lattice-Desordering-Transition (LDT) et Domain-dissolution-Transition (DDT) :	24
I.2.5 Résumé des différentes transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs :	24
I.2.6 Détection expérimentale des transitions :	25
I.3 Les copolymères triblocs symétriques de type ABA :	27
I.3.1 Influence sur le diagramme de phase :	27
I.3.2 « Loop » et « Bridge » :	28
I.4 Contrôle des structures :	30
I.4.1 Les champs magnétiques :	30
I.4.2 Les champs électriques :	31
I.4.2.1 Orientation des morphologies :	31
I.4.2.2 Transition ordre/ordre	34
I.4.3 Les champs de force :	35
I.4.3.1 La morphologie lamellaire :	36

I.4.3.2	La morphologie cylindrique hexagonale :.....	43
I.4.3.3	La morphologie sphérique :.....	49
I.4.3.4	La morphologie Gyroïde :.....	53
I.4.3.5	Effet sur les transitions :.....	56
I.4.4	Autres méthodes :.....	57
Conclusions :	61

<i>Chapitre II : Caractérisation préliminaire des matériaux</i>63
--

Introduction :	67
II.1 SIS-17% :	68
II.1.1	Caractérisation moléculaire :.....	68
II.1.2	Températures de transitions :	73
II.1.3	Conclusion :.....	81
II.2 Caractérisation du SIS-14% :	81
II.2.1	Caractérisation moléculaire :.....	81
II.2.2	Températures de transitions :	84
II.2.3	Conclusion :.....	86
II.3 SIS-22% :	86
II.3.1	Caractérisation moléculaire :.....	86
II.3.2	Températures de transitions :	88
II.3.3	Conclusion :.....	92
II.4 Caractérisation du M52N :	93
II.4.1	Caractérisation moléculaire :.....	93
II.4.2	Températures de transitions :	95
II.4.3	Conclusions :.....	95
Conclusion :	96

Chapitre III : Structuration du SIS-17% et étude de sa cinétique.....	97
--	-----------

Introduction :	101
III.1 Suivi général d’une expérience LAOS :	101
III.1.1 Suivi Rhéologique :.....	101
III.1.1.1 Etude des balayages en fréquence :.....	102
III.1.1.2 Détermination du temps de structuration :	105
III.1.2 Suivi par microscopie optique à lumière polarisée (POM) :.....	108
III.1.3 Méthodologie pour le suivi de la structuration du SIS-17% en SAXS :.....	111
III.1.3.1 Evolution de la structure vers l’orientation optimale :.....	111
III.1.3.2 Etude cinétique de la structuration :.....	115
III.1.4 Etude du passage de la OOT :	119
III.2 Influence de la température appliquée lors d’un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	124
III.2.1 Influence de la température de traitement sur la cinétique de structuration du SIS-17% :	124
III.2.2 Influence de la température sur la structure finale :	130
III.3 Influence de l’amplitude de déformation appliquée lors d’un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	132
III.3.1 Influence de la déformation sur la cinétique de structuration :.....	132
III.3.2 Influence de la déformation sur la structure finale :.....	141
III.4 Influence de la fréquence appliquée lors d’un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	145
III.4.1 Influence de la fréquence sur la cinétique de structuration :.....	145
III.4.2 Influence de la fréquence sur la structure finale :	149
III.5 Autres méthodes thermomécaniques permettant la structuration du SIS-17% :	151
III.5.1 Structuration pas Short-Time-Shear (STS) :	151
III.5.2 Structuration par Impulsion :.....	154
Conclusions :	157

Chapitre IV : Analyse post-mortem du SIS-17%.....	159
--	------------

Introduction :	163
IV.1 Préparation des échantillons et analyse SAXS :	163
IV.1.1 Orientation du SIS-17% :	163
IV.1.2 Préparation des expériences SAXS post-mortem :	165
IV.2 Influence de la température sur la morphologie finale du SIS-17% :.....	167
IV.3 Influence de la déformation sur la morphologie finale du SIS-17% :.....	173
IV.4 Influence de la fréquence sur la morphologie finale du SIS-17% :.....	188
Conclusions :	191

Chapitre V : Etude des autres matériaux.....	195
---	------------

Introduction :	199
V.I Etude du SIS-22% :	199
V.I.1 Recherche préliminaire de la température d'étude :	200
V.I.2 Etude rhéologique :	202
V.I.3 Etude des mécanismes d'orientation du SIS-22% :	205
V.I.3.1 Faible orientation :	205
V.I.3.2 Orientation marquée :.....	209
V.I.3.3 A plus forte fréquence :.....	212
V.I.4 Conclusions :.....	213
V.2 Etude du SIS-14% :	213
V.2.1 120°C :.....	213
V.2.2 140 °C :.....	215
V.2.3 Influence de la température :	222
V.2.4 Comportement de la phase HEX orienté lors d'un refroidissement.....	223
V.3 M52N :	225
V.3.1 Comportement sous cisaillement :	225
V.3.1.1 Comportement du M52N sous STS :	226

Table des matières

V.3.1.2	Comportement du M52N sous LAOS :	228
V.3.2	M52N orienté soumis à une montée en température :	231
Conclusions :	232

<i>Conclusion générale</i>	235
---	-----

<i>Références bibliographiques</i>	241
---	-----

Abréviations utilisées

ΔG	variation d'enthalpie libre
ΔH	variation d'enthalpie
ΔS	variation d'entropie
χ	paramètre d'interaction de Flory-Huggins
φ	fraction volumique
γ	amplitude de déformation
λ	longueur d'onde
τ	temps de structuration
\AA	angstrœm
AB	copolymère dibloc contenant un bloc constitué de monomère A et d'un bloc constitué de monomère B
ABA	copolymère tribloc contenant un bloc constitué de monomère B et de deux blocs constitué de monomère B
AFM	microscopie à force atomique
ATRP	polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
b	bloc
BCC	cubique phase centrée
d	distance de répétition
χ	angle azimutal
DDT	domain dissolution transition
DPD	Dissipative Particle Dynamics
DPn	degrés de polymérisation
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
E	champ électrique
FT	transformé de Fourier
G	enthalpie libre
G'	module de conservation
G''	module de perte
G^*	module complexe
GYR	gyroïde $Ia3d$
H	enthalpie
HEX	cylindrique hexagonale
HPL	lamelles perforées de façon hexagonale

Abréviations utilisées

<i>I</i>	intensité
<i>I(q)</i>	intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur de diffusion
I_p	indice de polymolécularité
<i>LAM</i>	lamellaire
<i>LAOS</i>	cisaillement oscillatoire de forte amplitude
LCP	polymère cristaux-liquides
<i>LDT</i>	lattice disordering transition
LS	diffusion de la lumière
<i>MST</i>	microséparation de phase
<i>N</i>	degré de polymérisation
N_d	direction normale
<i>ODT</i>	transition ordre-désordre
<i>OOT</i>	transition ordre-ordre
P(MMA- <i>co</i> -DMA)	poly(méthacrylate de méthyle- <i>co</i> -N,N-diméthylacrylamide)
PE	poly(éthylène)
PEB	poly(éthylène butylène)
PEE	poly(éthyléthylène)
PEO	poly(oxide d'éthylène)
PEP	poly(éthylène-propylène)
PB	poly(butadiène)
PBA	poly(acrylate de butyle)
PI	poly(isoprène)
PMA	poly(méthacrylate)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
<i>POM</i>	microscopie optique à lumière polarisée
PS	poly(styrène)
<i>q</i>	vecteur de diffusion
RAFT	polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
rheo-POM	couplage platine de cisaillement/microscopie optique à lumière polarisée
rheo-SAXS	couplage platine de cisaillement/diffusion des rayons X aux petits angles
RI	indice de réfraction

Abréviations utilisées

RMN	résonance magnétique nucléaire
S	entropie
S_d	direction du cisaillement
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
SANS	diffusion des neutrons aux petits angles
SAXS	diffusion des rayons X aux petits angles
<i>SCFT</i>	théorie du champ moyen auto-cohérent
spots	zones de fortes intensités
<i>STS</i>	cisaillement de courte durée
T	température
$t_{1/2}$	moitié de la variation d'intensité observée en microscopie optique
T_d	direction transverse
T_g	température de transition vitreuse
T_{LDT}	température de la lattice-disordering-transition
T_{ODT}	température de transition ordre-désordre
T_{OOT}	température de transition ordre-ordre
<i>TDLG</i>	Time-Dependant-Ginzburg-Landau
TEM	microscope électronique à transmission

Le mélange de polymères est un bon moyen d'améliorer les propriétés d'un matériau. En effet, si ceux-ci sont bien choisis, il est possible de cumuler les avantages de chacun. Cependant, la plupart des polymères sont immiscibles et se séparent en deux phases distinctes à une échelle relativement grande. L'application d'un cisaillement et la présence d'un comptabilisant sont souvent nécessaires à l'obtention de domaines allant du micromètre à la dizaine de micromètres.

Or, une taille de domaine la plus faible possible est généralement recherchée afin d'obtenir les propriétés désirées. En ce sens, les copolymères à blocs présentent un avantage certain. En effet, afin de minimiser une contribution de l'enthalpie hautement défavorable à l'énergie libre, les copolymères à blocs ont la capacité de s'auto-assembler par un phénomène de microséparation de phase. Les matériaux ainsi formés ont une morphologie dépendante de la masse molaire totale, de la fraction volumique de chaque constituant et du paramètre d'interaction. Les blocs de natures chimiques différentes étant liés de façon covalente, la taille des domaines sera dictée par la taille des blocs. Ainsi, les copolymères à blocs présentent des domaines allant de la dizaine à la centaine de nanomètre.

Un grand nombre d'applications pratiques nécessitent un matériau macroscopiquement anisotrope. On peut notamment mentionner les matériaux présentant une anisotropie de propriétés mécaniques, les membranes fonctionnelles rendues nanoporeuses par l'extraction d'un des blocs du copolymère, les matériaux contenant des charges, conductrices par exemple, présentant un facteur de forme élevé et localisées dans l'une des phases du copolymère. On peut citer aussi les matériaux photoconducteurs dont un des blocs peut-être un poly(*N*-vinylcarbazole) ou encore de copolymère contenant un bloc cristal-liquide jouant le rôle de guide d'ondes optiques... D'ailleurs, cette anisotropie peut ne pas être recherchée mais résulter des moyens utilisés pour la mise en œuvre du matériau.

Or, l'auto-assemblage des copolymères à blocs sans contrainte extérieure conduit à l'obtention de matériau nanostructurés présentant des grains localement organisés mais aléatoirement orientés.

L'application d'un stimulus extérieur tel qu'un champ mécanique, électrique ou magnétique, permet d'orienter la morphologie des copolymères à blocs. Il en résulte l'obtention d'un matériau macroscopiquement anisotrope et dont les propriétés mécaniques, optiques ou encore de transport, permettent d'envisager leur utilisation pour les applications susnommées. Il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes et la cinétique associée à l'alignement des structures des copolymères à blocs.

Nos travaux vont s'attacher à l'étude du cas particulier de l'orientation de copolymères triblocs de type ABA par l'application d'un cisaillement simple contrôlé, de façon à isoler l'effet des différents paramètres.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à l'étude de la littérature existante en lien avec notre problématique. Dans un premier temps, nous définirons ce que sont les copolymères à bloc ainsi que leurs propriétés générales induites par leurs compositions singulières. Les copolymères de type ABA seront plus particulièrement étudiés. Ensuite, l'importance de connaître les températures caractéristiques des copolymères à blocs sera mise en avant. Enfin nous étudierons en détail les avancées concernant le contrôle des morphologies par l'application de stimuli extérieurs contrôlés en nous attardant sur le cas du champ mécanique.

Le deuxième chapitre présentera la caractérisation complète des différents copolymères qui seront étudiés tout au long de nos travaux. La majeure partie de l'étude sera consacrée à trois différents copolymères poly(styrène)-*bloc*-poly(isoprène)-*bloc*-poly(styrène) présentant tous une morphologie cylindrique hexagonale à température ambiante mais dont le ratio styrène/isoprène diffère. Un copolymère acrylique de morphologie lamellaire sera également étudié. Ces caractérisations permettront, entre autres, d'appréhender les plages de température pertinentes pour la structuration.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la structuration sous cisaillement d'un des copolymères styrénique, le SIS-17%. Trois techniques seront privilégiées : la rhéologie, la microscopie optique à lumière polarisée et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Une étude systématique nous permettra d'étudier l'influence des différents paramètres thermomécaniques appliqués lors du cisaillement sur la cinétique et la structure finale adoptée par le copolymère. Deux types de sollicitations seront utilisés : un cisaillement continu et un cisaillement oscillatoire. La combinaison des résultats de chaque technique expérimentale nous permettra d'obtenir des informations sur la structure finale mais également sur l'évolution de la structure au cours du cisaillement (suivi *in-situ*). Bien entendu, des conditions permettant un alignement optimal seront, de plus, recherchées.

Le même copolymère fera l'objet du quatrième chapitre en se focalisant sur l'analyse d'échantillons *post-mortem* par SAXS. L'avantage majeur sera l'obtention d'informations selon les trois directions sur des échantillons de taille relativement importante, ce qui nous est impossible avec les méthodes de suivi *in-situ*. Le but sera d'entrevoir les différents mécanismes d'orientation qui permettent d'obtenir un matériau macroscopiquement anisotrope depuis un matériau composé de plusieurs grains orientés de façon aléatoire.

Dans un dernier chapitre, nous étudierons les trois autres copolymères. Les copolymères styrénique possédant un ratio S/I différent du SIS-17% possèdent des températures de transitions différentes. Ceci nous permettra d'étudier le comportement de la morphologie cylindrique hexagonale dans d'autres conditions et notamment d'étudier le phénomène de transition ordre-ordre sous cisaillement. Fort de notre expérience sur le SIS-17%, nous pourrions ainsi renforcer ou développer les hypothèses ou constatations faites précédemment. Enfin, Le copolymère lamellaire nous permettra d'analyser la structuration sous contrainte d'un matériau ne présentant pas de transition ordre-ordre.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Introduction :	11
I.1 Généralités sur les copolymères à blocs en masse :	11
I.1.1 Les différents copolymères :	11
I.1.2 La copolymérisation :	13
I.1.3 Morphologie des copolymères à blocs en masse :	14
I.1.4 Propriétés mécaniques des copolymères en masse :	15
I.2 Diagrammes de phases et transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs AB :	18
I.2.1 Les transitions ordre/désordre, Order-Disorder-Transition/Microphase-Separation-Transition :	18
I.2.2 Le diagramme de phase :	20
I.2.3 La transition ordre-ordre ; OOT :	23
I.2.4 La Lattice-Desordering-Transition (LDT) et Domain-dissolution-Transition (DDT) :	24
I.2.5 Résumé des différentes transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs :	24
I.2.6 Détection expérimentale des transitions :	25
I.3 Les copolymères triblocs symétriques de type ABA :	27
I.3.1 Influence sur le diagramme de phase :	27
I.3.2 « Loop » et « Bridge » :	28
I.4 Contrôle des structures :	30
I.4.1 Les champs magnétiques :	30
I.4.2 Les champs électriques :	31
I.4.2.1 Orientation des morphologies :	31
I.4.2.2 Transition ordre/ordre	34
I.4.3 Les champs de force :	35
I.4.3.1 La morphologie lamellaire :	36
I.4.3.2 La morphologie cylindrique hexagonale :	43
I.4.3.3 La morphologie sphérique :	49
I.4.3.4 La morphologie Gyroïde :	53
I.4.3.5 Effet sur les transitions :	56
I.4.4 Autres méthodes :	57
Conclusions :	61

Introduction :

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre et définir les mécanismes entraînant la structuration sous cisaillement simple des copolymères à blocs. Plusieurs morphologies initiales seront utilisées. Ces travaux seront effectués à l'aide de divers moyens rhéologiques et de caractérisation des morphologies et structures. On étudiera l'influence des différents paramètres thermomécaniques impliqués sur la structure finale.

Ce premier chapitre est destiné à synthétiser les travaux, en lien avec notre problématique, présents dans la littérature. Tout d'abord nous nous attacherons à définir ce qu'est un copolymère à bloc et les propriétés générales engendrées par leur composition singulière. Par la suite leurs transitions thermiques caractéristiques seront décrites. Ensuite le cas particulier des copolymères de type ABA sera abordé. Enfin les avancées actuelles concernant le contrôle des morphologies, en lien avec leurs structures chimique, par application de stimuli externes seront étudiées.

I.1 Généralités sur les copolymères à blocs en masse :

*Un copolymère à blocs est défini comme un polymère comprenant des macromolécules dans lesquelles il y a un arrangement linéaire des blocs ; un bloc est défini comme une portion de molécule polymère dans laquelle les motifs constitutifs ont au moins un motif constitutionnel ou une configuration absente des portions adjacentes.*¹

I.1.1 Les différents copolymères :

De façon générale, un mélange de deux homopolymères immiscibles A et B va conduire à une macroséparation de phase aboutissant à un domaine riche en A et un second riche en B.

Dans le cas d'un copolymère dibloc AB, les deux macromolécules sont liées de façon covalente, une macroséparation de phase est donc impossible. A et B restent cependant immiscibles et vont donc se séparer à une échelle liée intimement au volume des blocs. On nomme ce phénomène la microséparation de phase. Celle-ci donnera lieu à une organisation caractérisée par des domaines de taille de l'ordre d'une dizaine à une centaine de nanomètres.

On remarquera que cette organisation est plus petite que les longueurs d'ondes de la lumière, ce qui en fait des matériaux transparents.

De part leur nature séquentielle et à cause de l'immiscibilité thermodynamique des composants, les copolymères à blocs s'organisent à l'échelle du bloc.

Plusieurs séquences sont envisageables suivant le nombre de motifs chimiques mis en jeu. Dans le cas où seraient présents des segments macromoléculaires A et B on peut imaginer les structures linéaires décrites dans la figure I.1. Outre le défi représenté par le contrôle de ces architectures, ces copolymères présentent des propriétés différentes lorsqu'ils sont en masse. T.J Hermel *et al.*² ont montré que les propriétés viscoélastiques et d'allongement à la rupture sont drastiquement modifiées suivant le nombre de blocs A et B du multibloc. Le cas particulier des triblocs ABA sera discuté plus amplement ultérieurement.

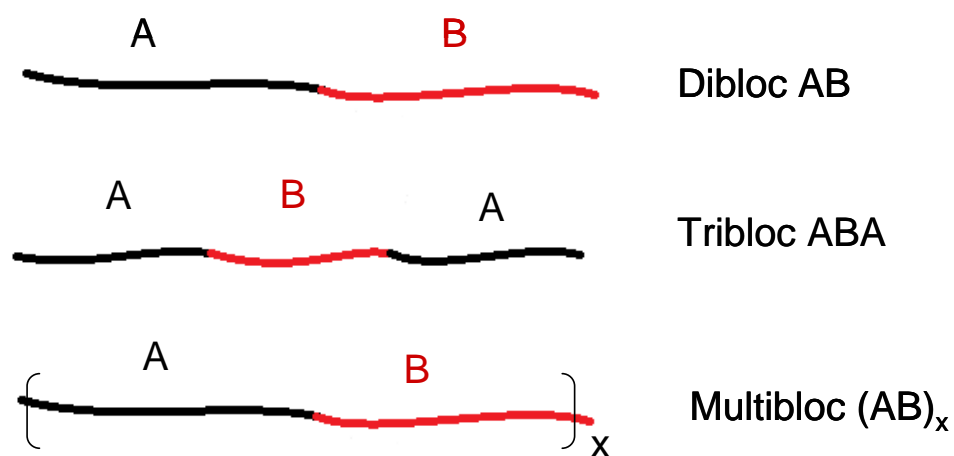


Figure I.1 : Schématisation des différentes architectures macromoléculaires linéaires qu'il est possible de construire grâce des blocs de monomères A et B.

1.1.2 La copolymérisation :

Pour obtenir ces architectures complexes, il faut un très bon contrôle de la polymérisation. Les premiers copolymères dibloc de type AB ont été synthétisés par polyaddition de type anionique par Szwarc *et al.*³ en 1956 avec la copolymérisation d'un poly(styrène)-*bloc*-poly(isoprène) (PS-*b*-PI). Les monomères A sont introduits au mélange réactionnel contenant des précurseurs anioniques. Il en résulte un nombre de chaînes d'homopolymère, ayant toutes le même degré de polymérisation (DP_n), correspondant à la quantité de précurseur initial. Ces chaînes sont dites « vivantes ». On introduit ensuite les monomères B. Ceux-ci polymérisent à la suite des chaînes de polymère A. Lorsque tous les monomères ont réagi, un agent de terminaison est ajouté. On obtient ainsi des copolymères AB tous identiques. On comprend bien qu'avec cette méthode, en introduisant des quantités de monomères adéquates, on pourra contrôler les longueurs de chaînes de chaque monomère. Cette technique, simple dans son mécanisme, nécessite cependant un très bon contrôle des conditions réactionnelles pour éviter toutes réactions de terminaison non désirées. De plus, cette technique ne permet de polymériser qu'un nombre réduit de types de monomères.

Contrôler parfaitement les architectures et concevoir tous types de monomères a toujours fasciné les polyméristes. C'est pourquoi, depuis cette première copolymérisation, plusieurs nouvelles méthodes ont vu le jour, ainsi qu'un perfectionnement des polyadditions (anionique et cationique). On pourra notamment citer différentes polymérisations radicalaires contrôlées telles que la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) ou la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT), ou encore la polymérisation par ouverture de cycle. Il est donc possible aujourd'hui d'obtenir une énorme gamme de copolymères, allant des copolymères linéaires aux copolymères en étoile en passant par les copolymères ramifiés, dont l'imagination est la seule limite. Nous ne rentrerons cependant pas plus en détails sur les diverses possibilités.

Intéressons nous maintenant à une méthode de polymérisation utilisée par exemple par Yoshida *et al.*⁴ pour copolymériser un PS-*b*-PI-*b*-PS. Pour synthétiser des triblocs de type ABA symétrique, par voie anionique ou cationique, on utilise la méthode décrite précédemment pour obtenir des diblocs AB. Cependant au lieu de terminer les chaînes, un agent de couplage est introduit en quantité molaire égale à la moitié des précurseurs de

chaîne, dans le mélange réactionnel. Les chaînes vont ainsi réagir entre elles pour donner les copolymères ABA. Ce mécanisme est repris par la figure I.2.

Précurseur **P**⁺ ; Monomère **A** ; Monomère **B** ; Agent de couplage **C**

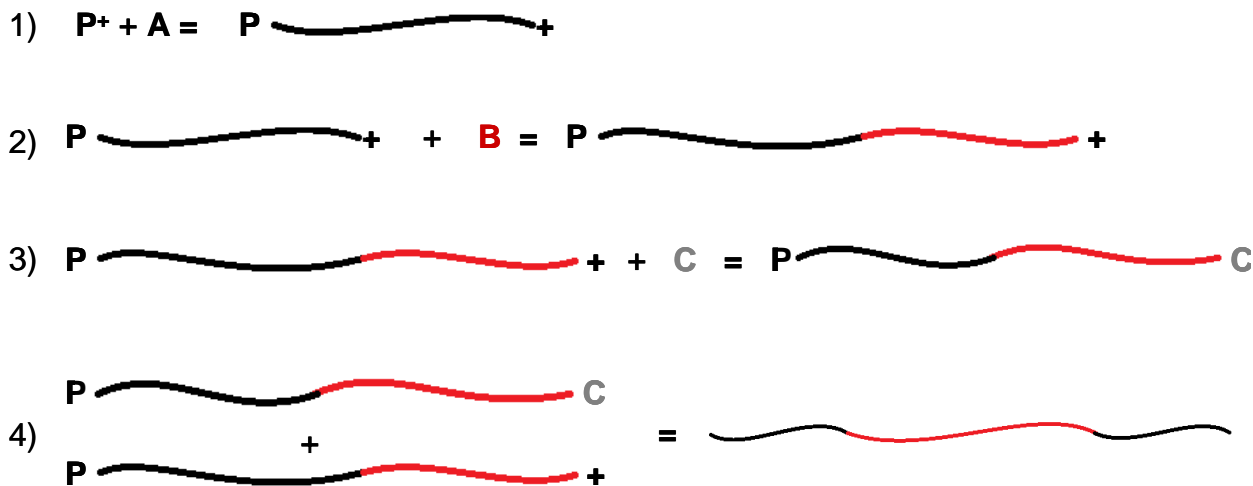


Figure I.2 : étape de polymérisation d'un copolymère tribloc ABA par méthode de couplage.

I.1.3 Morphologie des copolymères à blocs en masse :

La structure mésoscopique des copolymères à blocs en masse est liée à la taille de leurs différents blocs constitutifs.

Nous avons vu que, grâce à une copolymérisation contrôlée, on peut obtenir le DP_n souhaité de chaque bloc et contrôler la composition du copolymère à blocs et la taille des blocs.

Dans le cas le plus simple d'un dibloc AB, lorsqu'une microséparation de phase se produit, il existe quatre morphologies principales couramment obtenues, principalement dépendantes de la proportion en A et en B : sphérique cubique centré (*BCC*), cylindrique hexagonale (*HEX*), gyroïde *Ia3d* (*GYR*) et lamellaire (*LAM*). La figure I.3 représente schématiquement ces différentes morphologies. La morphologie *LAM* se retrouve lorsque les blocs A et B sont de volumes proches. Si maintenant on diminue la fraction de B par rapport à celle de A en conservant une masse molaire totale identique, on passera successivement à la morphologie *HEX* puis *BCC*. On obtient des cylindres ou des sphères de B dispersés dans une matrice A.

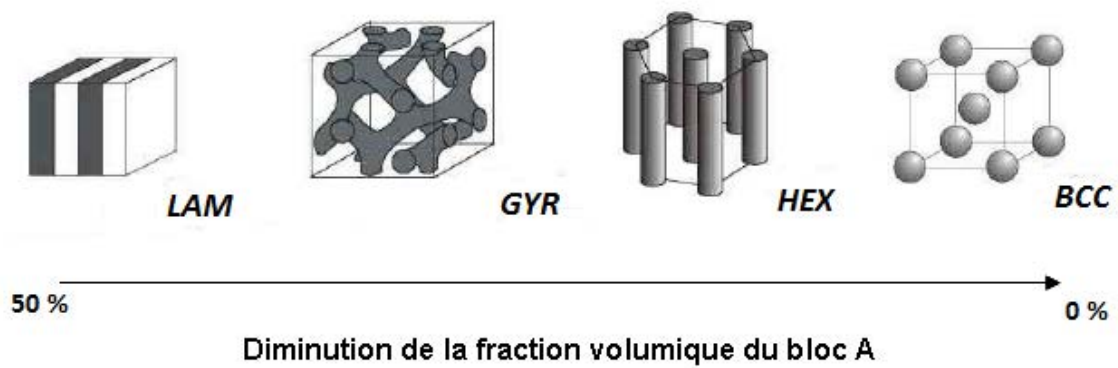


Figure I.3 : Morphologie d'un copolymère AB en fonction de la fraction volumique de A

Outre ces quatre morphologies principales, d'autres peuvent être obtenues hors équilibre sous des conditions spécifiques, telles que les lamelles percées ou les « hexagonally modulated lamellae » comme décrit par Hamley *et al.*⁵. Nous reviendrons sur ces mésophases et notamment sur les conditions de leurs obtentions ultérieurement.

I.1.4 Propriétés mécaniques des copolymères en masse :

Les propriétés mécaniques des copolymères à bloc en masse dépendent de facteurs communs aux homopolymères tels que la nature chimique des blocs ou la masse molaire... Cependant d'autres paramètres sont à prendre en compte pour les copolymères, comme la structure ou le nombre de blocs et la morphologie qui en découle. Cette partie est consacrée à l'influence de des paramètres propres aux copolymères.

Honeker *et al.*⁶ étudient l'influence de la morphologie sur les propriétés en élongation de copolymères poly(styrène)-*block*-poly(isoprène)-*block*-poly(styrène) (PS-*b*-PI-*b*-PS) de masse molaire totale identique. Les résultats sont présentés sur la Figure I.4. On remarque une différence de comportement entre ces trois copolymères. Un renforcement des propriétés est obtenu lorsque le pourcentage massique de styrène augmente, en conséquence de l'augmentation de phase rigide.

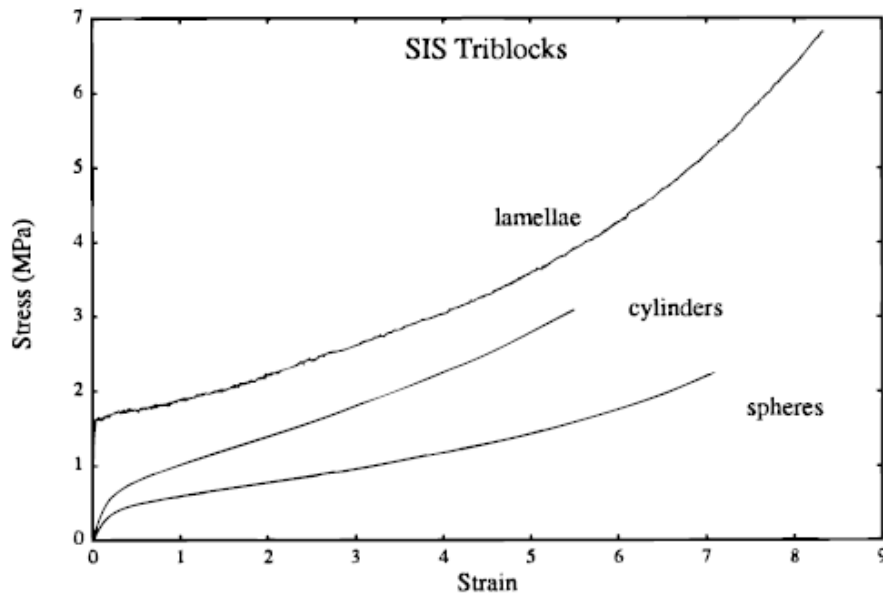


Figure I.4 : Propriétés mécaniques de PS-*b*-PI-*b*-PS présentant une morphologie différente ⁶.
L'échantillon LAM contient 45 % de PS ; l'HEX 30 % et le BCC 18 %.

Comme vu précédemment, les copolymères à blocs ont la particularité de s'organiser à l'échelle nanométrique grâce au phénomène de microséparation de phase. D'un point de vue macroscopique, le matériau se présente sous forme de grains d'une taille de 1-10 μm localement organisés mais aléatoirement orientés, (voir figure I.5). L'absence d'organisation à longue distance aboutit à la création d'un matériau macroscopiquement isotrope.



Figure I.5 : Schéma de plusieurs grains d'un copolymère ABA adoptant une morphologie lamellaire ⁷.

Il est cependant possible de contrôler la morphologie des copolymères à ces deux échelles. La structuration macroscopique est illustrée figure I.6. Le but de cet alignement est d'obtenir des matériaux possédant une anisotropie de propriété. Les différentes méthodes permettant cette structuration seront plus amplement discutées dans la partie I.4.

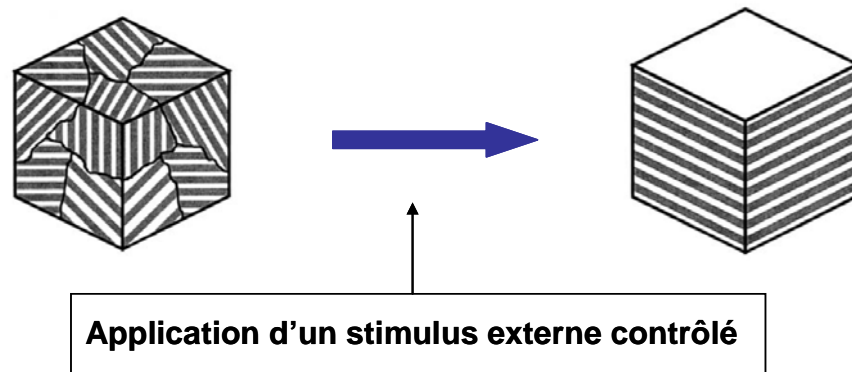


Figure I.6 : phénomène d'orientation macroscopique d'un copolymère à bloc présentant une morphologie lamellaire ⁷.

Stasiak *et al.* ⁸ ont étudié les propriétés mécaniques en élongation de PS-*b*-PI-*b*-PS présentant des morphologies différentes. Deux échantillons possèdent une morphologie *HEX* : un est isotrope tandis que l'autre possède une orientation macroscopique des cylindres. Deux sont en *BCC* : un isotrope et l'autre orienté macroscopiquement. L'échantillon *HEX* orienté est étudié dans deux directions, ce qui n'est pas nécessaire pour les autres échantillons. La Figure I.7 les différences de propriétés mécaniques dues à l'orientation. De manière identique aux résultats de Honeker *et al.* ⁶, le matériau est plus rigide pour l'*HEX* que pour le *BCC*. De plus, le module est plus important pour un *BCC* orienté que pour le matériau isotrope. Un échantillon *HEX* orienté présente une anisotropie de propriétés mécaniques. Il est plus rigide si il est sollicité parallèlement aux cylindres et plus souple si il est sollicité perpendiculairement. L'*HEX* isotrope a des propriétés médianes à ces deux cas.

Yamaoka *et al.* ⁹ ont étudié un poly(styrène)-*bloc*-poly(butadiène)-*block*-poly(styrène) (PS-*b*-PB-*b*-PS) de morphologie *LAM*. Ils prouvent également une anisotropie de propriétés mécaniques suivant l'orientation des lamelles.

Legge *et al.* ¹⁰ montrent une rigidité augmentée pour des copolymères triblocs de type ABA en comparaison aux copolymères diblocs AB pour des blocs A et B de nature chimique identique pour les deux copolymères. Cela peut être expliqué par un phénomène de partage des domaines rigides via la phase souple.

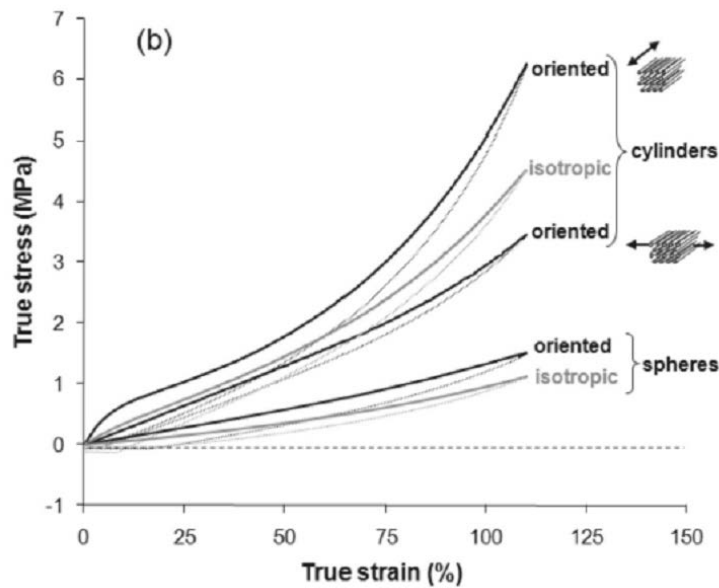


Figure 1.7 : Evolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour des PS-b-PI-b-PS de morphologies et structures différentes ⁸.

1.2 Diagrammes de phases et transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs AB :

1.2.1 Les transitions ordre/désordre,

Order-Disorder-Transition/Microphase-Separation-Transition :

Dans un état de ségrégation forte, les copolymères à blocs en masse adoptent une morphologie à l'échelle nanométrique. En augmentant la température, la transition ordre-désordre (ODT) pourra être atteinte. Elle se caractérise par le passage d'un état biphasique « ordonné » à un état homogène dit « désordonné ». L'organisation à l'échelle des blocs sera donc perdue.

La température de transition ordre/désordre (T_{ODT}) dépend de la fraction volumique des blocs ϕ , du degré de polymérisation N , et du paramètre d'interaction χ décrit par la théorie de Flory et Huggins. Dans le cas des copolymères à blocs étudiés, les blocs sont incompatibles entre eux (χ est toujours positif).

La T_{ODT} est définie par Meier ¹¹ comme la température à laquelle la variation d'enthalpie libre ΔG_m entre la phase ordonnée et la phase désordonnée est égale à zéro. Si $\Delta G_m < 0$, l'état de microséparation de phase sera stable et si $\Delta G_m > 0$ ce sera l'état homogène. ΔG_m est donné par l'équation I.1 :

$$\Delta G_m = G_{micro} - G_{homo} = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Equation I.1})$$

D'un point de vue enthalpique, la microséparation de phase est toujours favorisée car ΔH_m est toujours négatif. En effet, il représente la différence entre un terme lié à l'épaisseur de l'interface H_{int} qui décroît lors de l'augmentation de χN , et H_{homo} , enthalpie dans le micromélange homogène (Equation I.2).

$$\Delta H_m = H_{int} - H_{homo} \quad (\text{Equation I.2})$$

D'un point de vue entropique, l'équation (3) donne ΔS_m .

$$\Delta S_m = \Delta S_c + \Delta S_p \quad (\text{Equation I.3})$$

Le premier terme, ΔS_c , est dû au confinement des chaînes. Il est sensible au nombre de conformations possibles pour les macromolécules. Il est donc négatif car le nombre de conformation possible est plus élevé à l'état homogène. Le second, ΔS_p , est le reflet des jonctions de blocs présents aux interfaces. De la même manière ce terme est négatif, car à l'état homogène les jonctions ont une position quelconque.

Lorsque la température est faible, le terme entropique ($-T\Delta S_m$) est faible et ΔH_m étant négatif, ΔG_m est aussi négatif. Le copolymère est donc à l'état de microséparation de phase.

Avec l'augmentation de la température ΔH_m varie peu et le terme entropique ($-T\Delta S_m$) devient supérieur à ΔH_m .

Ainsi, il existe une température à partir de laquelle $\Delta G_m > 0$; c'est la T_{ODT} . A cette température le copolymère à blocs va donc perdre son organisation.

Ce phénomène est bien entendu réversible et donnera lieu à microséparation de phase : transition appelé *MST*.

Macroscopiquement, et sans contrainte extérieure, la *MST* donnera lieu à une auto-organisation qui conduit à la création de domaine localement organisés et aléatoirement orientés. Le matériau est donc isotrope.

1.2.2 Le diagramme de phase :

Suite aux observations expérimentales des différentes morphologies adoptables par les copolymères à blocs, les chercheurs ont essayé de prédire ces morphologies en fonction des caractéristiques des différents blocs. Le but étant de pouvoir synthétiser le copolymère aux propriétés désirées.

Les diagrammes de phases sont fonction de trois paramètres :

- N : le degré de polymérisation total du copolymère, qui conditionne l'entropie
- χ : le paramètre d'interaction entre les deux blocs, qui régit l'enthalpie
- ϕ : la fraction volumique d'un des deux blocs

χN est défini comme le pouvoir de ségrégation. Si $\chi N \gg 10$ le système sera en régime fortement ségrégué. Si $\chi N \leq 10$ le régime sera en ségrégation faible.

Les premières théories déterminantes sont celles de Meier¹² et la « Self-Consistent Mean-Field Theory » théorie du champ moyen auto-cohérent, (*SCFT*) de Helfand et Wasserman¹³⁻¹⁸ qui ont permis de calculer quantitativement des énergies libres, des profils de composition et des conformations de chaînes. Cependant, leur hypothèse d'une épaisseur d'interface négligeable ne permet pas d'expliquer les transitions ordre/ordre et ordre/désordre observées expérimentalement lorsque l'on fait varier la température. Leibler¹⁹ a, par la suite, résolu ce problème dans le régime de ségrégation faible. Enfin Masten et Schick²⁰ ont unifié les théories *SCFT* des deux régimes, ce qui permet aujourd'hui de tracer des diagrammes de phase en accord avec les observations expérimentales. Cependant, encore maintenant, les scientifiques cherchent à améliorer la théorie *SCFT*. Zhao *et al.*²¹ introduisent par exemple les couplages non locaux entre segments. Récemment, Matsen²² propose le diagramme présenté Figure I.8.

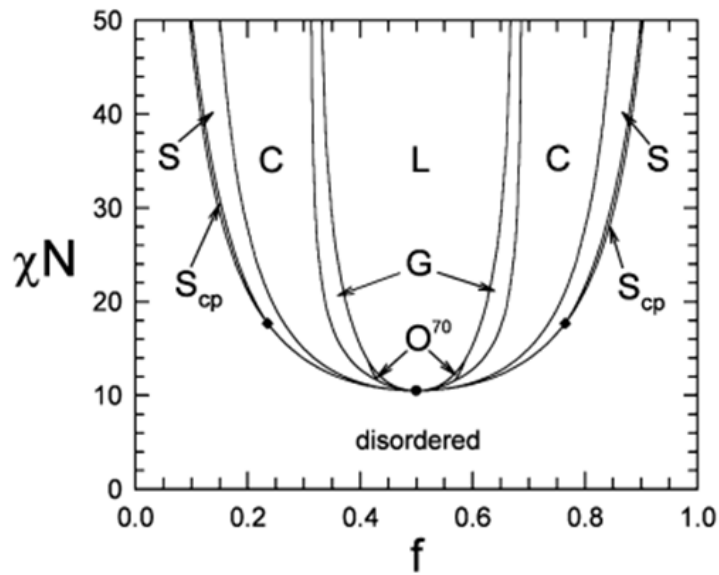


Figure 1.8 : Diagramme de phase théorique prédit par Matsen²² pour un copolymère AB.
 $S = BCC$; $C = HEX$; $G = GYR$; $L = LAM$; $S_{cp} = \text{close pack BCC}$; $O^{70} = fddd$ (structure co-continue particulière).

Deux données supplémentaires sont à prendre en compte lors de la prédiction d'un diagramme de phase. En premier lieu, les diagrammes de phases sont asymétriques. Ce phénomène est dû à l'asymétrie de conformation des copolymères qui brisera la symétrie à $\phi = 0.5$. Il est donc nécessaire de prendre en compte le paramètre d'asymétrie introduit par Helfand *et al.*²³ puis Bates *et al.*²⁴. En deuxième lieu, Fredrickson *et al.*²⁵ mettront en exergue l'influence de la fluctuation de composition qui peut modifier le diagramme de phase par l'intermédiaire du paramètre de Ginzburg.

Déterminer un diagramme de phase expérimentalement est fastidieux. Le problème principal vient du fait que χ varie très lentement avec la température ce qui oblige à synthétiser des copolymères de masses molaires variables ayant des compositions identiques. On peut cependant reproduire la figure 1.9 qui représente un diagramme de phase expérimental pour le copolymère PS-*b*-PI.

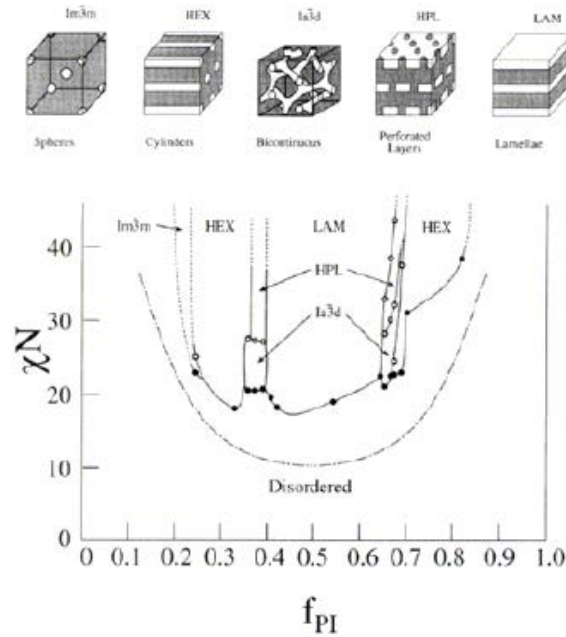


Figure 1.9 : Diagramme de phase expérimental concernant le copolymère SI. La courbe pointillée représente la ODT théorique calculée par la théorie du champ moyen.

La ODT et la MST résultent de phénomènes de fluctuations de compositions, décomposition spinodale. L'approche théorique proposée par Rosedale *et al.*²⁶, et non remise en cause depuis, est représentée schématiquement dans la figure I.10. On observe la fluctuation locale de concentration en fonction du pouvoir de ségrégation.

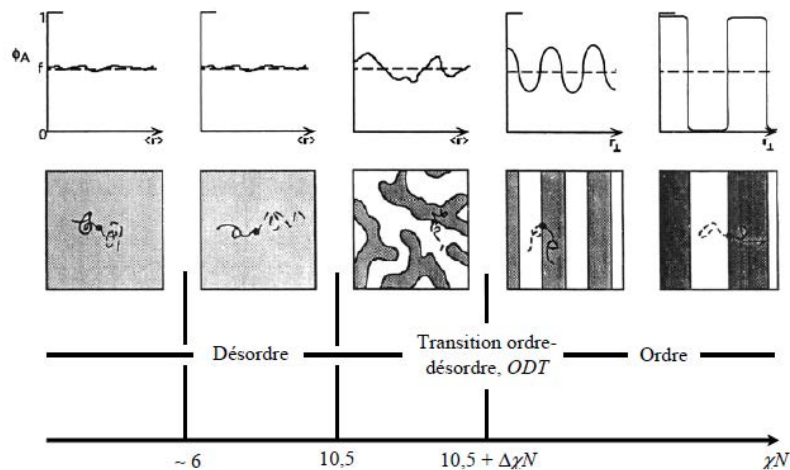


Figure I.10 : Schéma décrivant la séparation de phase d'un copolymère dibloc AB symétrique en fonction de χN .²⁶

La séparation de phase peut également se faire par nucléation croissance si le copolymère se retrouve dans un état métastable. Le phénomène de nucléation croissance est résumé schématiquement sur la figure I.11. Pour les copolymères à blocs, on observera donc des grains structurés en croissance.

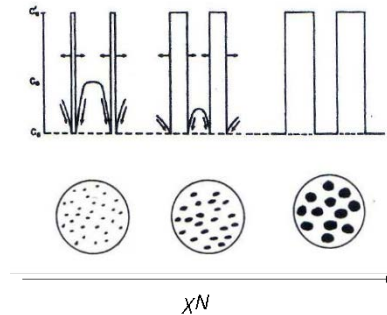


Figure I.11 : décomposition par nucléation croissance. En blanc la zone homogène, en noir les zones ayant subi la microséparation de phase.

I.2.3 La transition ordre-ordre ; OOT :

Les diagrammes de phases permettent de prédire la morphologie d'un copolymère avant sa synthèse. On peut également appréhender la T_{ODT} du matériau. De plus, les diagrammes de phases prédisent un autre phénomène : les transitions ordre-ordre. En effet, en modifiant la température, donc χ , il est possible de se déplacer sur le diagramme et donc de passer une ligne de transition de phase du 1^{er} ordre, pour ainsi changer de morphologie comme étudié par Matsen et Bates ²⁷.

Théoriquement, ces transitions sont étudiées grâce au modèle Time-Dependant-Ginzburg-Landau (*TDGL*). Elles sont également étudiées expérimentalement.

Les transitions les plus courantes sont les transitions : *BCC/HEX* ²⁸ ; *HEX/LAM* ²⁹ ; *HEX/GYR* ³⁰ ; *GYR/LAM* ³¹.

Les transitions ordre/ordre sont des transitions par épitaxie.

1.2.4 La Lattice-Desordering-Transition (LDT) et Domain-dissolution-Transition (DDT) :

Cette transition *LDT* est caractéristique des copolymères présentant une morphologie sphérique. Elle est caractérisée par le passage d'un état ordonné à longue distance à un état désordonné à longue distance. On passe d'une morphologie *BCC* à des sphères désordonnées. Elle a été découverte par Hashimoto *et al.* ³² pour un copolymère SI hautement asymétrique. Kim *et al.* ³³ ont également étudié cette transition en la caractérisant par SAXS et rhéologie. Ils introduisent également la notion de Domain-Dissolution-Transition (*DDT*), qui serait le début du micromélange, avant la *ODT*. Ils distinguent cette transition de la *ODT*, qui est la dissolution complète des domaines sphériques, par la différence de propriétés viscoélastiques due aux sphères désordonnées encore présentes malgré le début du mélange intime des deux phases. Ils la distinguent de la *LDT* par la disparition de la contribution des particules en diffusion des rayons X. Cette transition n'est cependant pas encore prise en compte dans toutes les publications parues à ce jour et son existence reste discutable. Elle pourrait n'être que le reflet d'un phénomène cinétique.

1.2.5 Résumé des différentes transitions thermiques caractéristiques des copolymères à blocs :

Un copolymère dibloc AB présentant une morphologie initiale *HEX* est pris comme exemple. On considère ce copolymère comme étant susceptible de franchir une ligne de transition de phase du premier ordre du diagramme de phase par simple augmentation de χ . La figure I.12 représente schématiquement les différentes transitions thermiques classiques caractéristiques de ce copolymère à bloc. On part d'une température où le copolymère est dans un état totalement ségrégué, donc organisé à l'échelle du bloc, puis on augmente la température.

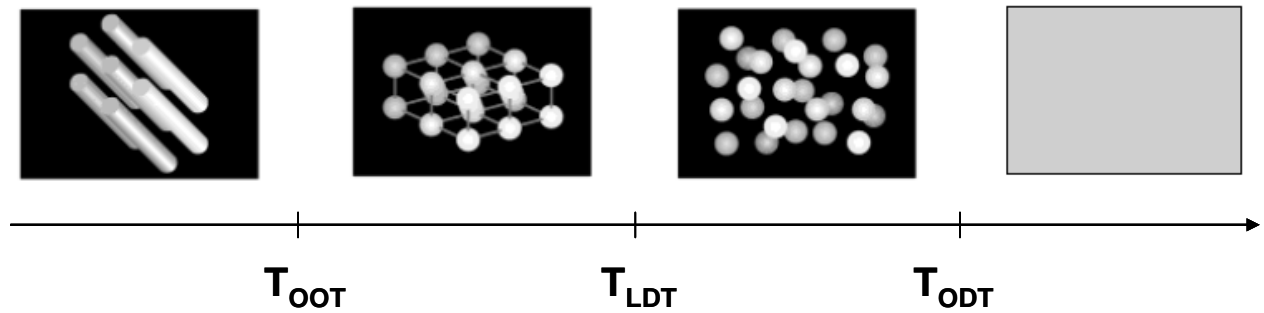


Figure I.12 : Représentation schématique des transitions thermiques d'un copolymère dibloc AB hautement asymétrique présentant une morphologie initiale HEX.

I.2.6 Détection expérimentale des transitions :

Il est possible de déterminer les températures de transition caractéristiques des copolymères expérimentalement. La rhéométrie et la diffusion des rayons-X ou des neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) sont les techniques privilégiées.

Gouinlock *et al.*³⁴ puis Chung *et al.*³⁵ et Widmaier *et al.*³⁶ proposent une méthode de détermination de la T_{ODT} par un balayage en température à faible vitesse de chauffe, dans le domaine linéaire. La T_{ODT} est caractérisée par une chute brutale de G' . Cette méthode est encore aujourd'hui utilisée. Cependant, son utilisation pour les copolymères hautement asymétriques n'est pas recommandée. En effet la T_{LDT} des copolymères de morphologie *BCC* se caractérise elle aussi par une chute de G' comme montré par Han *et al.*^{37,38}.

En raison du problème évoqué ci-dessus, la T_{ODT} est donc préférentiellement déterminée par la méthode Han³⁷. Cette méthode consiste à effectuer des balayages en fréquence à différentes températures et de superposer les résultats obtenus sous la forme $G' = f(G'')$. La T_{ODT} est caractérisée par l'apparition d'un tracé linéaire et indépendant de la température. La Figure I.13 montre ce tracé pour un PS-*b*-PI-*b*-PS.

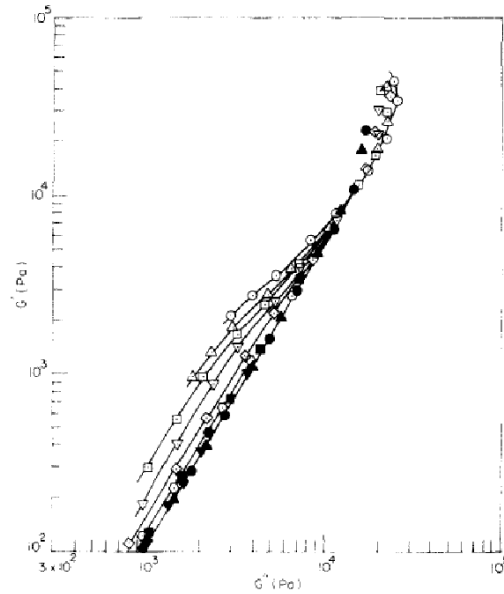


Figure I.13 : tracé de G' en fonction de G'' pour des balayages en fréquence à des températures comprises entre 120 °C et 190 °C. Les courbes en noirs sont à 180 °C et 190 °C et sont linéaires et indépendantes de la température ; la T_{ODT} est donc de 180 °C³⁷.

Le SAXS et le SANS sont également utilisés pour déterminer la T_{ODT} . Hashimoto *et al.*³⁹ et Mori, Hashimoto *et al.*⁴⁰ suggèrent qu'elle peut être déterminée de deux façons. La première basée sur la théorie des champs moyens de type Landau^{19, 41-43} et la seconde sur la théorie de Ornstein-Zernike⁴⁴. Pour ces deux méthodes, le protocole consiste à prendre des clichés à différentes températures.

La première méthode propose de tracer la distance de répétition (d , voir équation I.4) q^* étant le vecteur de diffusion à l'intensité maximale) en fonction de la température afin d'observer un changement de comportement. En effet à l'état ordonné $d \sim T^{1/3}$ tandis qu'à l'état désordonné $d \sim T^0$. La transition entre ces deux comportements caractérise le passage de la T_{ODT} .

$$d = \frac{2\pi}{q^*} \quad \text{Equation I.4}$$

La seconde méthode propose de tracer l'inverse de l'intensité, à n'importe quel q proche ou égale à q^* , en fonction de l'inverse de la température. En effet, l'intensité dépend de χN et χ dépend de la température. Ainsi la théorie des champs moyens de type Landau de Leibler prédit qu'à l'état désordonné $I^{-1}(q) \sim T^{-1}$. La T_{ODT} est caractérisée par une rupture de pente.

Il est possible d'observer d'autres transitions thermiques par des événements graphiques sur ce type de tracé. Cependant il est nécessaire de coupler cette technique avec d'autres afin caractériser une transition.

I.3 Les copolymères triblocs symétriques de type ABA :

Les parties 1 et 2 de ce chapitre ont présenté les copolymères à bloc de façon générale, et ce en s'appuyant principalement sur cas le plus simple : le copolymère dibloc AB. Ici, le copolymère tribloc ABA symétrique va être étudié plus précisément.

I.3.1 Influence sur le diagramme de phase :

Considérons, comme expliqué par Matsen *et al.*⁴⁵ un copolymère dibloc AB dont le degré de polymérisation est N ainsi qu'un copolymère tribloc ABA de degré de polymérisation $2N$. Si ces deux copolymères sont dans le régime de forte ségrégation, alors les chaînes polymères vont s'étirer afin de minimiser la quantité d'interface. Cependant ce phénomène ne s'appliquera pas au centre du domaine B, où le bloc n'est pas soumis à cette contrainte. Par conséquent et comme l'expliquent Helfand et Wasserman¹⁴ l'énergie libre du copolymère ABA dans le fondu ne sera pas différente de celle du AB si on considère tous les blocs B du tribloc dans la conformation énoncée précédemment. Matsen en déduit donc que le comportement global des phases d'un tribloc ABA $2N$ sera identique à celui d'un dibloc AB N .

Expérimentalement, on observe les mêmes phases que pour un dibloc : lamellaire, giroïde, cylindrique et sphérique. Cependant, Gehlsen *et al.*⁴⁶ ou encore Mai *et al.*⁴⁷ observent expérimentalement une augmentation de T_{ODT} des copolymères triblocs.

Cette observation, prédite par Mayes et Olvera de la Cruz⁴⁸, est confirmée par Matsen et Thompson⁴⁹ qui tracent le diagramme de phase d'un tribloc ABA symétrique à l'aide de la *SCFT*. Ce phénomène vient du fait que, dans le régime faiblement ségrégé, pour le bloc B d'un dibloc AB il sera plus facile de pénétrer dans les domaines riches en A, lors du micromélange, que pour celui du tribloc ABA. En effet, sa longueur est deux fois plus importante. La superposition des deux diagrammes de phase est présentée sur la figure I.14 et résume ce qui est dit précédemment.

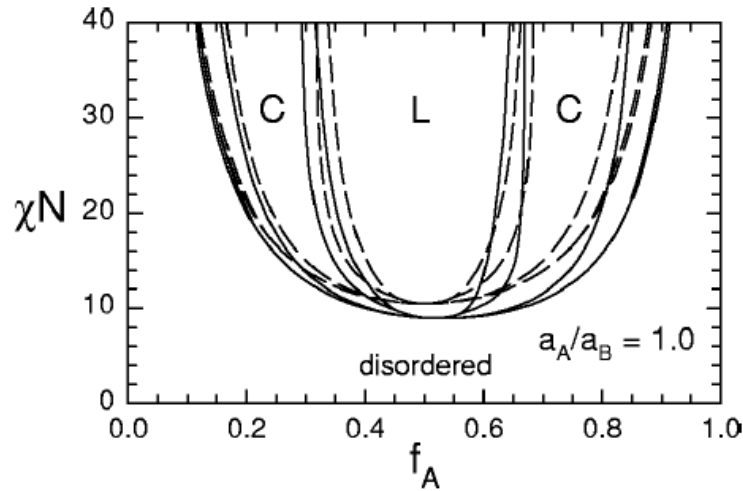


Figure I.14 : Diagramme de phase théorique calculé par la SCFT d'un copolymère à bloc AB en pointillé, et celui d'un tribloc ABA en trait plein ⁴⁹.

D'autres méthodes que la SCFT peuvent être utilisées pour prédire les différentes informations présentes dans le diagramme de phase. Abu-Sharkh *et al.* ⁵⁰ ont obtenu des résultats similaires à ceux de Matsen et Thompson grâce à la méthode Dissipative Particle Dynamics (DPD) ⁵¹. Ou encore la simulation Lattice Monte Carlo de Woloszczuck *et al.* ⁵².

I.3.2 « Loop » et « Bridge » :

Une des conséquences les plus typiques de l'architecture particulière des copolymères ABA est leur capacité à se trouver dans deux conformations différentes ⁴⁹. La figure I.15 montre les deux possibilités. Il existe la conformation pontante dite « bridge » où les deux blocs A d'une même chaîne sont dans deux domaines riches en A différents, et la conformation de boucle dite « loop » où les deux blocs A seront situés dans le même domaine. Ces configurations ne sont bien entendu pas possibles pour les diblocs AB.

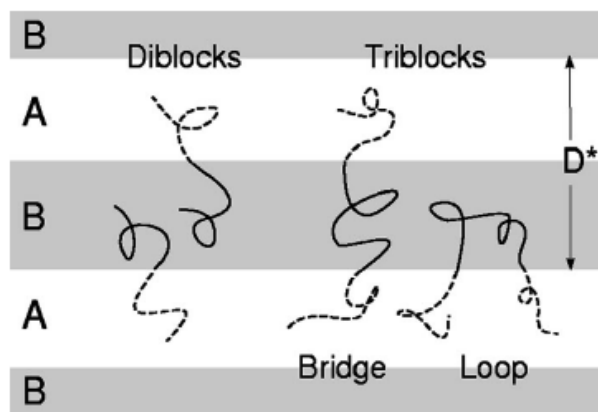


Figure I.15 : différentes conformations possible pour des copolymères dibloc AB et tribloc ABA adoptant une morphologie lamellaire ⁴⁹.

Matsen et Thompson ⁴⁹ ont calculé les ratios de bridge/loop que devrait avoir chaque morphologie. Pour une morphologie lamellaire (0.4 à 0.45) 40 à 45 % des macromolécules seront en conformation bridge ; 0.6 à 0.65 pour une morphologie cylindrique et 0.75 à 0.8 pour une morphologie sphérique. Ces calculs sont corroborés expérimentalement. Par exemple Karatasos *et al.* ⁵³ et Watanabe *et al.* ⁵⁴, par méthode diélectrique, confirment les 40 % de bridge pour une morphologie lamellaire.

Gehlsen *et al.* ⁴⁶ ont montré que le ratio de bridge/loop influence grandement les propriétés viscoélastiques : plus le ratio est élevé plus le temps de relaxation et la viscosité limite augmentent.

Les triblocs ABA possèdent de meilleures propriétés mécaniques à température ambiante que les diblocs : un bon exemple est celui des élastomères thermoplastiques, la plus grande utilisation industrielle des copolymères à blocs. Ce phénomène est également lié au ratio de bridge/loop ⁵⁵ ; les propriétés d'allongement à la rupture s'améliorant quand il s'accroît.

On peut également attribuer au ratio bridge/loop une diminution de l'interface dans les triblocs par rapport à celle des diblocs. Anastasiadis *et al.* ⁵⁶ montrent que l'épaisseur de l'interface dans un tribloc poly(vinyl-2-pyridine)-*block*-poly(styrène)-*block*-poly(vinyl-2-pyridine) est 38 % plus fine que pour son homologue dibloc. En effet, ils attribuent ce phénomène à une réduction des fluctuations de concentration due à la présence du bloc central bridge connecté à deux domaines.

I.4 Contrôle des structures :

Cette partie va s'intéresser aux avancées scientifiques concernant le contrôle de la morphologie, et de la structure associée, des copolymères de type AB et ABA. Les divers moyens expérimentaux qui permettent de changer les morphologies ou de les structurer/orienter macroscopiquement vont être décrits. Pour rappel, la structuration macroscopique est illustré figure I.6. Nos propos s'attarderont sur les méthodes utilisant l'application d'un stimulus externe contrôlé comme force motrice des changements morphologiques. Le but de cet alignement est d'obtenir des matériaux possédant une anisotropie de propriétés.

I.4.1 Les champs magnétiques :

Les copolymères à blocs peuvent, sous l'effet d'un champ magnétique contrôlé, s'orienter ou subir des transitions de phases. Cette découverte est assez récente. En 1998, Ferry *et al.*⁵⁷ ont été les premiers à orienter un copolymère dibloc formé de deux blocs de polymère cristaux-liquides (LCP). Par la suite Hamley *et al.*⁵⁸ ont orienté le premier copolymère contenant un bloc non cristal-liquide, un LCP-*b*-PS. Ils ont prouvé qu'il est possible, avec un champ de 1.8 T, d'orienter le copolymère dans le cas de cylindres de LCP dans une matrice PS, alors que l'inverse est impossible. Par la suite Tomikawa *et al.*⁵⁹ ont démontré qu'en réalité un champ de 5 T est nécessaire pour orienter des cylindres de PS dans une matrice LCP. Il est également possible d'aligner des copolymères possédant un bloc semi-cristallin⁶⁰. En effet, la maille cristalline présente une anisotropie dans sa susceptibilité diamagnétique, permettant ainsi une orientation de ce bloc. Malgré sa prédiction, aucun copolymère, en masse et non dopé, possédant deux blocs amorphes, n'a pu être orienté par cette méthode à ce jour. En effet, il est possible de doper un des blocs d'un copolymère amorphe-*b*-amorphe pour lui donner des propriétés magnétiques permettant son orientation macroscopique. Yasui *et al.*⁶¹ rapportent l'orientation d'un poly(styrène)-*bloc*-poly(éthylène butylène)-*bloc*-poly(styrène) (PS-*b*-PEB-*b*-PS), a morphologie *HEX*, chélaté par un composé contenant des atomes de fer. Les cylindres hexagonaux sont orientés parallèlement au champ magnétique. Récemment, Gopinadhan *et al.*⁶² ont étudié l'influence d'un champ magnétique sur la température de transition ordre-désordre d'un copolymère cristaux-liquides poly(oxide

d'éthylène)-*bloc*-poly(méthacrylate) (PEO-*b*-PMA). Sous des champs magnétiques de 6T et plus, aucun changement concernant cette T_{ODT} n'a été observé. Comme prouvé dans des publications précédentes, une orientation des cylindres de PEO, en matrice PMA, parallèle au champ est, quant à elle, observée grâce à des expériences SAXS-*in-situ*, (voir figure I.16).

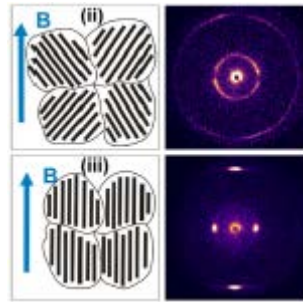


Figure I.16 : clichés SAXS montrant l'orientation d'un PEO-*b*-PMA liquide cristallin durant l'application d'un champ magnétique ⁶².

I.4.2 Les champs électriques :

I.4.2.1 Orientation des morphologies :

L'utilisation de champs électriques dans le but d'orienter de larges domaines de copolymères à blocs nanostructurés remonte au début des années 1990. Amundson et Helfand ⁶³ sont les premiers à reporter ce phénomène en orientant un poly(styrène)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA) présentant une morphologie lamellaire. Pour cela, ils refroidissent le copolymère préalablement chauffé au dessus de sa T_{ODT} tout en appliquant un champ électrique. Les lamelles s'orientent ainsi parallèlement au champ. Il en résulte un matériau dont la microstructure est macroscopiquement alignée. Il est important de noter que si les deux blocs du copolymère présentent un contraste diélectrique, ils s'orientent d'autant plus facilement sous champ électrique. Cette orientation abaisse l'énergie libre du système et est donc favorable.

Par la suite, ils modélisent leurs observations ⁶⁴ par une loi de superposition temps-température-champ et mettent en avant l'importance de l'histoire thermique du matériau.

Amundson et Helfand ^{63,64} émettent ainsi deux hypothèses pour cette orientation préférentielle. L'une prédit une légère différence de T_{ODT} entre les deux grains orientés différemment, favorisant ainsi, lors d'un refroidissement, la nucléation de celui possédant la

T_{ODT} la plus haute. L'autre serait l'orientation des centres de nucléation entraînant une croissance des grains dans une direction préférentielle. La première est prédite théoriquement tandis que la seconde est observée expérimentalement.

Thurn-Albrecht *et al.* ^{65,66} ont aligné des copolymères PS-*b*-PMMA dans le fondu présentant une morphologie cylindrique. Les cylindres de PMMA s'orientent, cette fois-ci encore, parallèlement au champ électrique. Pour arriver à ce résultat les grains se morcellent en plus petits grains qui sont capables d'entrer en rotation sous l'effet du champ.

Böker *et al.* ⁶⁷ étudient l'orientation par SAXS d'un copolymère PS-*b*-PI présentant une morphologie lamellaire, en solution. Le solvant utilisé est le toluène qui est, pour ce copolymère, non sélectif. Le mécanisme d'orientation est différent suivant les conditions. A faible concentration en polymère (30 %), à proximité de la ODT, le mécanisme observé sera la migration de grains, tandis qu'à forte concentration (80 % ; proche du copolymère en masse) et à température plus basse, la rotation de grain est mise en évidence. Ils relient cette observation à la viscosité. De plus, plus la température sera faible et la concentration élevée, plus la présence des joints de grains est défavorable thermodynamiquement. Ceci favorise de fait leur mise en mouvement sous l'effet du champ électrique. Les deux phénomènes sont schématisés figure I.17.

Cependant Schmidt, Böker *et al.* ⁶⁸ ont montré par la suite que le phénomène de rotation concernant les solutions concentrées est valable pour des cylindres initialement orientés en biais par rapport au champ électrique. Si les cylindres sont perpendiculaires au champ, le mécanisme de réorientation se fera par la nucléation croissance.

Enfin Liedel *et al.* ⁶⁹ se basant sur les travaux précédents, ont proposé, grâce à des expériences *in-situ* de microscopie à force atomique (AFM), un mécanisme de réorientation basé sur la rupture/reformation des cylindres couplée à la rotation du réseau hexagonal menant à une étape intermédiaire de lamelles perforées.

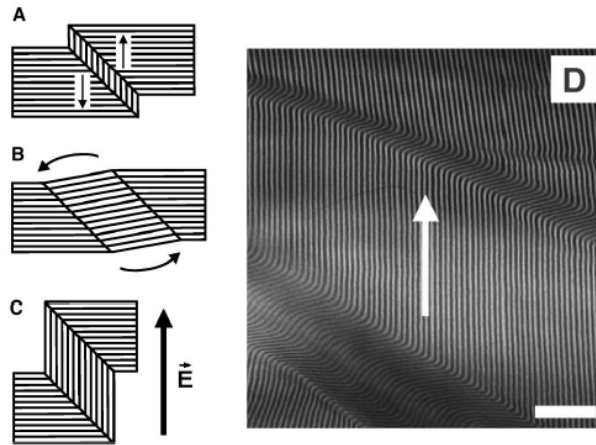


Figure I.17 : Schématisation de l'orientation d'un copolymère soumis à un champ électrique. A : par migration de grain ; B : par rotation de grain. Ces mouvements menant à la figure C. En D est observé un cliché TEM (échelle 400nm) d'un SI ayant subi un champ électrique (direction représentée par la flèche) ⁶⁹.

Concernant les films minces de copolymère, l'orientation par un champ électrique est une méthode privilégiée. Morkved *et al.* ⁷⁰ puis Mansky *et al.* ⁷¹ reportent les premiers l'orientation macroscopique (sur plusieurs cm²) de cylindres. Ensuite Olszowka *et al.* ⁷² proposent une technique permettant d'orienter un polystyrène-*block*-poly(2vinyl pyridine) adoptant une morphologie lamellaire. De plus, leur méthode présente la possibilité d'orienter les lamelles parallèlement ou perpendiculairement à la surface du substrat selon l'épaisseur de l'échantillon (voir figure I.18).

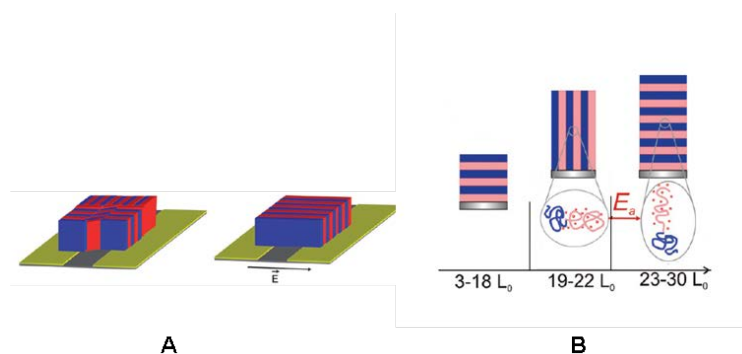


Figure I.18 : A : orientation du copolymère sous l'application d'un champ électrique. B : orientation des lamelles suivant l'épaisseur du film exprimée en nombre de lamelle L_0 . E_a représente l'énergie nécessaire pour passer de l'une à l'autre ⁷².

I.4.2.2 Transition ordre/ordre

L'utilisation de champ électrique est une méthode privilégiée pour orienter macroscopiquement des nanostructures et pour essayer de modéliser le phénomène de réorientation. Nous allons maintenant voir qu'il est possible de changer les morphologies des copolymères à blocs grâce à des champs électriques contrôlés.

Une transition sphère/cylindre a été observée expérimentalement par Xu *et al.*⁷³. Des clichés TEM ont permis de mettre en évidence la déformation des sphères en ellipsoïdes sous l'effet du champ. Ensuite, celles-ci s'interconnectent pour former des cylindres alignés parallèlement au champ. La figure I.19 schématise ce phénomène. Lyakovah *et al.*⁷⁴ ont confirmé théoriquement ce résultat.

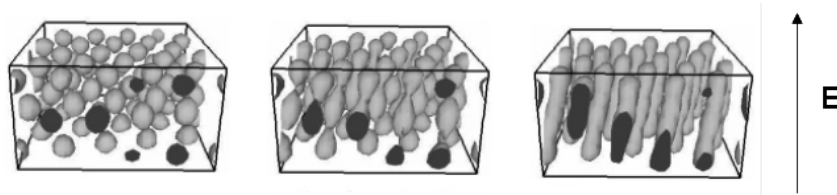


Figure I.19 : transition Sphère/Cylindre induite par l'application d'un champ électrique E ⁷⁴.

La transition gyroïde/cylindre est reportée théoriquement dans la littérature par Zvelindovsky *et al.*^{75,76}. Une valeur seuil du champ électrique est requise pour que cette transition ait lieu. La figure I.20 schématise les étapes. Les clichés SAXS devant correspondre aux morphologies transitoires sont également prédits.

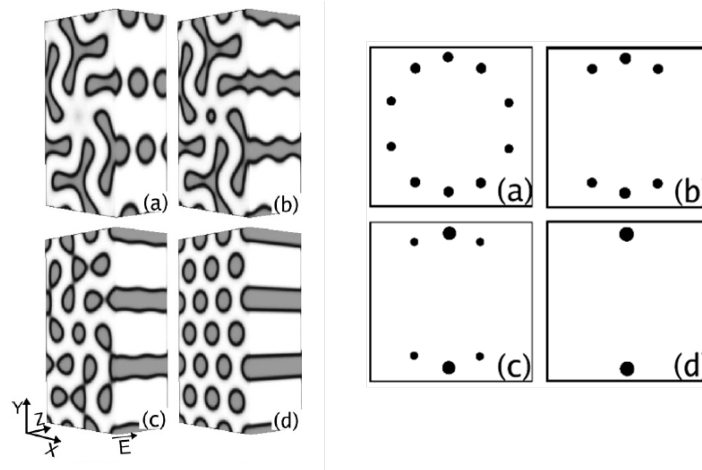


Figure I.20 : Schématisation et clichés SAXS calculés des étapes d'une transition GYR/HEX induite par un champ électrique parallèle à l'axe z .⁷⁵

I.4.3 Les champs de force :

Le contrôle de la structure des copolymères à blocs en masse à l'aide de forces mécaniques appliquées dans le fondu est la méthode la plus ancienne. En effet dès 1970, Keller *et al.*⁷⁷ découvrent, en étudiant par SAXS un PS-*b*-PB-*b*-PS extrudé, une orientation préférentielle des cylindres de styrène dans le sens de l'écoulement. Le contrôle des contraintes mécaniques reste cependant aujourd'hui encore la méthode la plus étudiée. La figure 1.21 schématise l'orientation de cylindres.

Depuis cette découverte, un grand nombre de publications sont parues concernant l'orientation/organisation des différentes morphologies et des transitions ordre/ordre induites par champ de cisaillement, certaines morphologies ayant été plus étudiées que d'autres.

Nous allons dans cette partie référencer les avancées majeures en nous focalisant principalement sur des déformations de type cisaillement simple, qui permet l'étude la plus fondamentale possible. Les deux types de cisaillement simple principalement utilisés sont : le cisaillement continu que nous nommerons « Short-Time-Shearing » (*STS*) et qui se caractérise par une vitesse de cisaillement et un temps de cisaillement, ainsi que le « Large Amplitude Oscillatory Shear » (*LAOS*) qui est un cisaillement périodique caractérisé par une amplitude de déformation, une fréquence et un temps de sollicitation. Nous nous focaliserons dans cette partie à l'étude de copolymères dont les blocs sont amorphes.

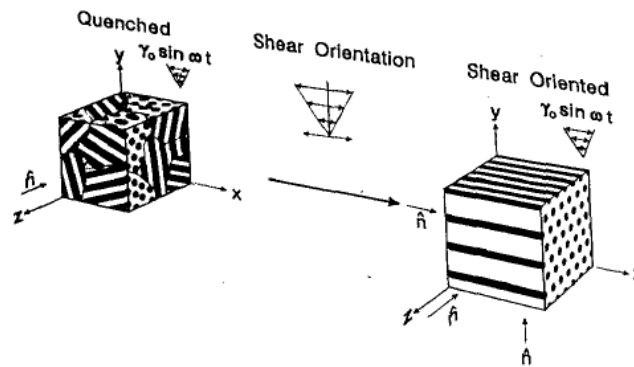


Figure I.21 : schématisation de l'orientation d'un copolymère à bloc A-B-A présentant une morphologie cylindrique hexagonale sous l'influence d'une contrainte de cisaillement.

I.4.3.1 La morphologie lamellaire :

La morphologie lamellaire est sans conteste celle qui a reçu la plus grande attention de la part des chercheurs. Encore une fois, Folkes, Keller *et al.*^{78,79} ont été pionniers dans l'orientation de morphologie lamellaire en utilisant l'extrusion. Les lamelles s'orientent parallèlement au plan de cisaillement. Cependant, ces travaux ne donnent pas lieu à un engouement particulier pour l'orientation de lamelles et seule l'orientation de cylindres dans le sens de l'écoulement a été étudiée du fait des propriétés mécaniques des élastomères thermoplastiques. Il faut attendre 1992 et la découverte de Koppi *et al.*⁸⁰ pour que l'étude du contrôle de la morphologie sous déformation mécanique des copolymères à blocs connaisse un regain d'intérêt. Le LAOS s'est ainsi imposé comme la technique privilégiée pour orienter cette morphologie. Les copolymères présentant une morphologie lamellaire sont généralement symétriques : 50/50 en volume de chaque bloc du copolymère.

Koppi *et al.*⁸⁰ ont étudié un poly(éthylène-propylène)-*bloc*-poly(éthyléthylène) (PEP-*b*-PEE) de faible masse molaire, présentant une morphologie initiale lamellaire. Ils appliquent une déformation de 100 % dans le fondu et prennent comme variable la fréquence. Les échantillons sont analysés par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et rhéologie. A fréquence élevée et à température proche de la T_{ODT} , $T/T_{ODT} = 0.94$, les lamelles s'orientent parallèlement au plan (S_d ; N_d) (voir la schématisation sur la figure I.20). Pour des fréquences plus faibles proches de la T_{ODT} les lamelles sont orientées parallèlement au plan de cisaillement (S_d ; T_d). Afin de mieux visualiser ces morphologies, celles-ci sont schématisées figure I.22. Cependant, pour des températures plus faibles, $T/T_{ODT} = 0.75$, l'orientation reste

parallèle à $(S_d ; T_d)$ quelle que soit la fréquence. Ce changement d'orientation advient pour des fréquences de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation du polymère. L'orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$ est attribuée à des relaxations de contrainte en présence de défauts que sont les joints de grains. L'orientation parallèle à $(S_d ; N_d)$ résulterait de la succession de deux événements, le passage à l'état désordonné par effet de cisaillement (nous reviendrons sur ce phénomène dans la suite de notre exposé) puis d'un réalignement par effet de vorticité. Ils ont observé également la morphologie parallèle à $(N_d ; T_d)$ qu'ils analyseront comme un état transitoire hors équilibre. Ils notent également le fait que soumettre un échantillon orienté parallèle à $(S_d ; T_d)$   un LAOS de haute fréquence, engendre un changement d'orientation vers la morphologie parallèle à $(S_d ; N_d)$. Cette transition a été prédite théoriquement par Fredrikson ⁸¹.

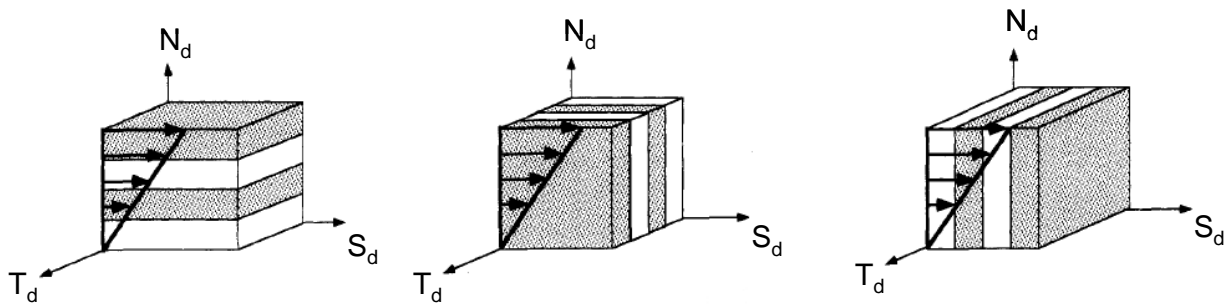


Figure I.22 : Schématisation des différentes orientations possible pour un copolymère AB ou ABA présentant une morphologie LAM.

S_d = Shear direction ; N_d = Normal direction ; T_d = transverse direction.

Dans les mêmes temps, Zhang *et al.* ⁸², Riise *et al.* ⁸³ et Gupta *et al.* ⁸⁴ ont étudié le PS-*b*-PI de faible masse molaire en s'attachant à l'influence de la fréquence et de l'amplitude de déformation, sur la morphologie observée à proximité de la T_{ODT} .

Le graphique proposé par Maring et Wiesner⁸⁵, présenté sur la figure I.23, permet de résumer les transitions d'orientation observées par les auteurs précédents. On remarque la présence de trois régimes :

- I. à très faible fréquence on obtient une orientation parallèle due à la réorientation des interfaces,
- II. à fréquence intermédiaire on passe à une orientation perpendiculaire due à une destruction des interfaces suivie d'une réorganisation,
- III. à très haute fréquence on observe le retour à une orientation parallèle qui viendrait d'un très fort contraste mécanique entre les blocs styrène et les blocs isoprène. Ce contraste est dû à la proximité entre la T_{ODT} du copolymère et la T_g du PS.

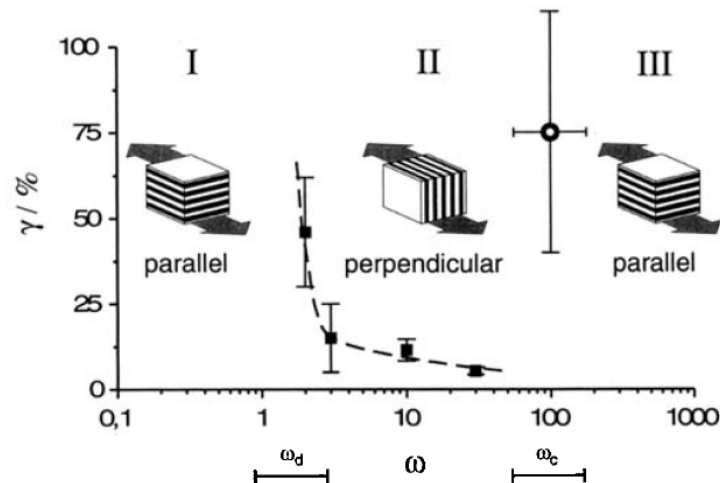


Figure I.23 : Diagramme résumant les différentes orientations possibles pour un copolymère dibloc S-b-I dans des conditions de température de 136 °C proche de la T_{ODT} . ω_c et ω_d sont les gammes de fréquences séparant les trois régimes⁸⁵.

Kannan et Kornfield⁸⁶ ont étudié le PEP-*b*-PEE utilisé par Koppi *et al.*⁸⁰. Des expériences de biréfringence *in-situ* ont permis d'étudier en direct les effets de déformation menant aux deux orientations mises en évidence. Pour un alignement parallèle à $(S_d ; T_d)$, une déformation inhomogène conduit à l'orientation indépendante des différents grains dans la direction de

l'écoulement et ce, de manière irréversible. Au contraire, l'orientation parallèle à $(S_d ; N_d)$ est le fruit d'une déformation homogène dans l'échantillon.

Gupta *et al.*⁸⁷ ont utilisé la même technique pour étudier un PS-b-PI. Pour des régimes de fréquence comparable avec l'expérience précédente, les résultats sont eux différents. A haute fréquence l'orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$ se met en place et à basse fréquence elle est parallèle à $(S_d ; N_d)$. Ce phénomène est également observé par Patel *et al.*⁸⁸. L'orientation semble se faire en deux étapes : La première, rapide, est la réorientation des lamelles orientées parallèlement à $(N_d ; T_d)$, position la moins favorable, dans le cas d'une orientation finale parallèle à $(S_d ; N_d)$ (ou la réorientation des lamelles parallèle à $(S_d ; N_d)$ dans le cas d'une orientation finale parallèle à $(S_d ; T_d)$). Rapidement, le matériau présente donc une orientation bi-axiale. La seconde étape, plus lente, correspond à la rotation des lamelles qui ne sont pas encore dans l'orientation finale.

Cette coexistence de deux orientations suite au processus rapide va être étudiée par Polis *et al.*⁸⁹ qui vont analyser par microscope électronique à transmission (TEM) un PS-*b*-PEP ayant subi un traitement LAOS devant conduire à une orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$. Une coexistence de lamelles parallèles à $(S_d ; T_d)$ et parallèle à $(N_d ; T_d)$ est attendue. En effet l'existence des « *kink band* » est alors prouvée. Une schématisation couplée à un cliché TEM est montré sur la figure I.24. Le processus de formation de ces *kink band* viendrait de ruptures des lamelles. C'est ce phénomène qui serait à l'origine des lamelles transverses.

Polis et Winey^{90,91}, suite à leur découverte, ont étudié par TEM et SAXS le même copolymère et arrivent à la conclusion que les *kink band* se forment bien sur des défauts préexistants dans le matériau, par rotation des lamelles.

Enfin Qiao *et al.*⁹² ont mis en évidence le lien existant entre l'amplitude de déformation et l'angle fait par les *kink band* (compris entre 0 ° et 90 °). Dans leur cas, l'angle diminue avec l'augmentation de la déformation, expliquant l'orientation parallèle à $(S_d ; N_d)$ à basse déformation et parallèle à $(S_d ; T_d)$ à grande déformation. Ils mettent ainsi en lien le mécanisme d'orientation et les différentes orientations observées suivant les conditions de sollicitation du matériau.

Concernant l'orientation des lamelles parallèlement à $(N_d ; T_d)$, son étude est plus complexe. En effet, elle est décrite comme étant l'orientation « interdite ». Cependant quelques rapports, utilisant des copolymères pentablocs, mentionnent son obtention^{93,94} mais elle semble ne pas être à l'équilibre.

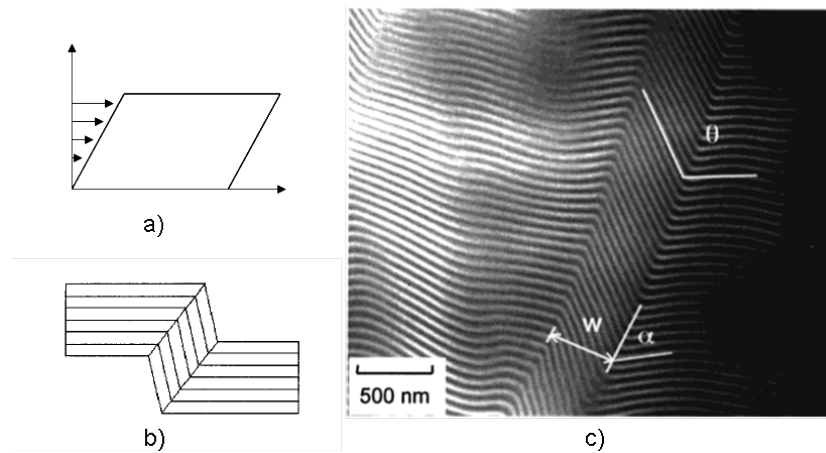


Figure I.24 : Schématisation (b) et cliché TEM ((c) réalisé par Qiao et Winey⁹² obtenu suite à un STS) montrant une kink band. En a) est visible le sens de la déformation imposée.

Wang *et al.*^{95,96} ont étudié la réorientation d'un échantillon orienté parallèlement à $(S_d ; N_d)$ vers l'orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$. En utilisant le SANS *in-situ*, ils mettent en évidence une réorganisation en deux temps, une instabilité ondulatoire des lamelles suivie de l'orientation par rotation de grains. Le temps de structuration est plus long que pour l'orientation d'un échantillon proche de la ODT. Cependant l'alignement final est meilleur. Hermel *et al.*⁹⁷ ont également étudié l'orientation en fonction de l'histoire thermomécanique du matériau et de l'amplitude de déformation. Le matériau étudié est le poly(cyclohexyl-éthylène)-*bloc*-polystyrène-*bloc*-poly(cyclohexyl-éthylène). Proche de la T_{ODT} et à faible déformation, l'orientation est parallèles à $(S_d ; T_d)$. L'orientation deviendra bi-axiale avec une augmentation progressive du taux de lamelles parallèle à $(S_d ; N_d)$ lorsque la déformation augmente. A une température plus faible, dans un état de forte ségrégation, l'orientation à faible déformation est également parallèles à $(S_d ; T_d)$. Cependant en augmentant la déformation, l'orientation devient rapidement totalement parallèle à $(S_d ; N_d)$. Puis, en continuant d'augmenter la déformation, on obtient progressivement une orientation parallèle à $(S_d ; T_d)$ par diminution du nombre de lamelles parallèles à $(S_d ; N_d)$.

Ces résultats suggèrent l'importance de l'état initial dans lequel se trouve l'échantillon qui pourra influencer la température, la fréquence et l'amplitude de déformation à appliquer pour obtenir l'alignement désiré et possédant le moins de défauts. Cela explique les différences de comportement observées précédemment par les différents groupes de recherches. Aujourd'hui, pour observer le comportement fondamental des copolymères il est préférable de travailler avec des échantillons dont l'état initial est le même.

Langela *et al.*⁹⁸ ont utilisé la FT rhéologie (Fourier Transform) couplée au SAXS pour étudier la cinétique de réorientation sous *LAOS* d'un PI-*b*-PS parallèle à (S_d ; N_d) en parallèle à (S_d ; T_d). La FT rhéologie permet de quantifier la réponse non linéaire du *LAOS* par l'étude de la plus grande harmonique de la transformée de Fourier de la contrainte périodique mesurée. Ils mettent ainsi en relation le lien entre orientation des lamelles et réponse mécanique non linéaire du matériau. Ils montrent ainsi la possibilité de suivre l'orientation sous *LAOS* par FT rhéologie. La figure I.25 montre un exemple de cinétique de réorientation.

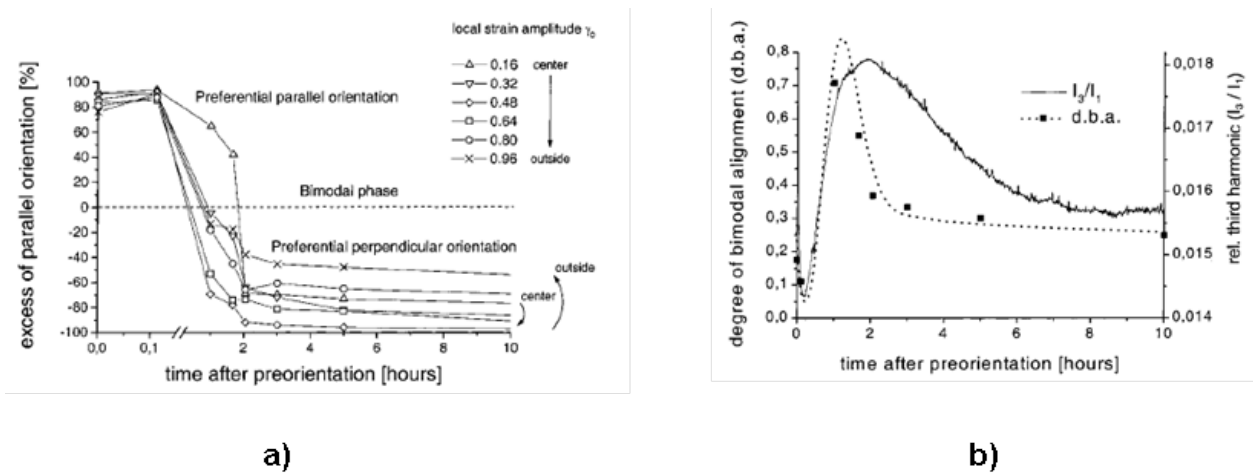
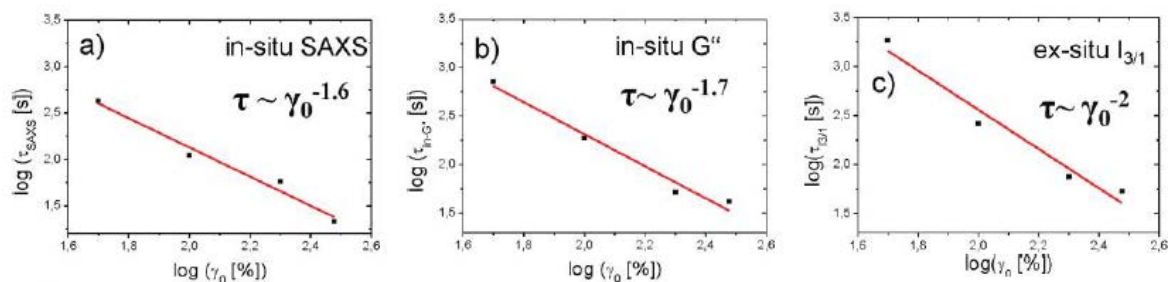


Figure I.25 : a) évolution de l'orientation observée en SAXS en fonction du temps b) superposition des résultats obtenus en SAXS en ligne continue (correspond au graphique a)) et du résultat obtenu par rhéologie (troisième harmonique de la réponse non linéaire du matériau)⁹⁸.

Oelschlaeger *et al.*⁹⁹ ont également utilisé la FT rhéologie pour comparer le comportement d'un dibloc PS-*b*-PB et d'un tribloc PS-*b*-PB-*b*-PS. L'évolution du temps de structuration τ en fonction de l'amplitude de déformation γ , à température ($20\text{ }^{\circ}\text{C} < T - T_{\text{ODT}} < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) et fréquence constantes, est différente pour ces deux copolymères. Pour le dibloc l'évolution suit la relation $\tau \propto \gamma_0^{-4}$ tandis que le tribloc suit $\tau \propto \gamma_0^{-2.85}$. On remarque que l'exposant est bien inférieur à -1, valeur qui correspond à un processus physique uniquement lié à la déformation totale appliquée. Cet exposant plus important peut être le fait des mouvements coopératifs mis en jeu dans le cas de copolymères. La réorientation depuis les lamelles parallèles à (S_d ; T_d) vers des lamelles parallèles à (S_d ; N_d) n'est possible que dans le cas du dibloc. Le tribloc se

retrouve en configuration bimodale. Aucune explication à ce phénomène n'a aujourd'hui été avancée.

L'association de la rhéologie et du SAXS est un outil puissant pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'orientation de lamelles. Meins *et al.*¹⁰⁰ ont couplé ces deux techniques pour suivre *in-situ*, avec une résolution de 10s, l'orientation macroscopique des lamelles parallèles à $(S_d ; N_d)$ d'un PS-*b*-PI sous LAOS. La température d'étude est de 150°C pour une T_{ODT} de 205°C, soit bien en-dessous. Comme dans les publications précédentes ils étudient l'évolution du temps de structuration en fonction de l'amplitude de déformation et retrouvent une proportionnalité en $\tau \propto \gamma_0^{-x}$ en bon accord suivant les techniques utilisées. La figure I.26 montre cette évolution en fonction des techniques utilisées. Ils ont également mis en évidence une amplitude limite au delà de laquelle l'organisation ne se fait plus et laisse place à un processus menant au désordre. Ils proposent également, grâce à la combinaison des méthodes, un mécanisme de réorganisation basé sur la réorientation des microdomaines. En premier lieu le matériau est isotrope. Rapidement, et comme déjà proposé par différents groupes, les grains en position parallèle à $(N_d ; T_d)$ (position la moins favorable énergétiquement) se réorientent en position parallèle à $(S_d ; N_d)$. Puis, plus lentement, les autres microdomaines font de même. Ils notent également une augmentation de la taille des grains induite par disparition d'interfaces. Les grains orientés originellement parallèlement à $(S_d ; N_d)$ sont alors considérés comme « points de nucléation ». La fin de structuration est une élimination des derniers défauts. La figure I.27 résume ce modèle.



I.26 : Evolution du temps de structuration en fonction de l'amplitude de déformation appliquée durant un LAOS suivant trois techniques¹⁰⁰.
a) SAXS b) rhéologie c) FT rhéologie

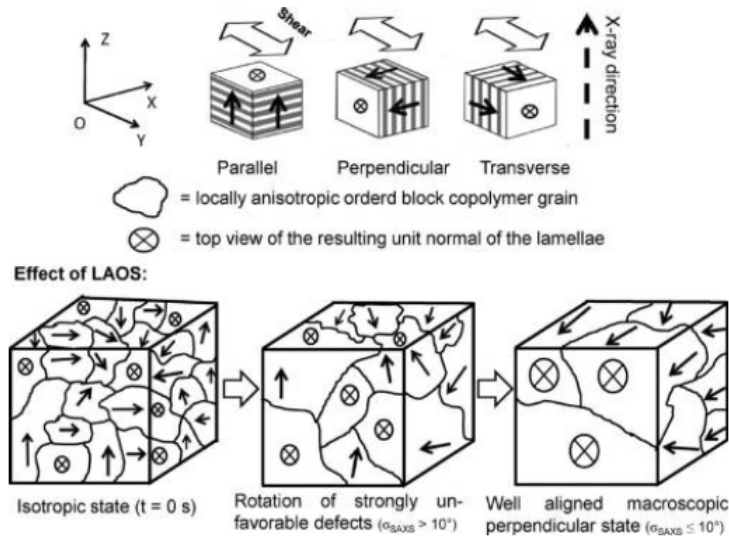


Figure I.27 : modèle de l'orientation perpendiculaire de Meins *et al.*¹⁰⁰

Le même groupe de recherche a montré qu'il est également possible de suivre l'orientation par méthode diélectrique¹⁰¹ en étudiant l'évolution de ϵ'' .

I.4.3.2 La morphologie cylindrique hexagonale :

Comme dit précédemment, les premières études concernant le contrôle de la morphologie étudient l'orientation d'un copolymère à blocs présentant la morphologie cylindrique dans la direction de l'écoulement⁷⁷. Puis Terrisse¹⁰² en 1973 et Hadziioannou *et al.*¹⁰³ en 1979 ont montré des résultats similaires avec respectivement un montage couette et un système de deux plaques parallèles appliquant un cisaillement simple, toujours pour des élastomères thermoplastiques. Les copolymères utilisés sont asymétriques afin d'obtenir une phase cylindrique dispersée dans une matrice. On parle à cette époque de « texture monocristalline ». La figure I.28 montre les clichés SAXS obtenus par Hadziioannou *et al.*

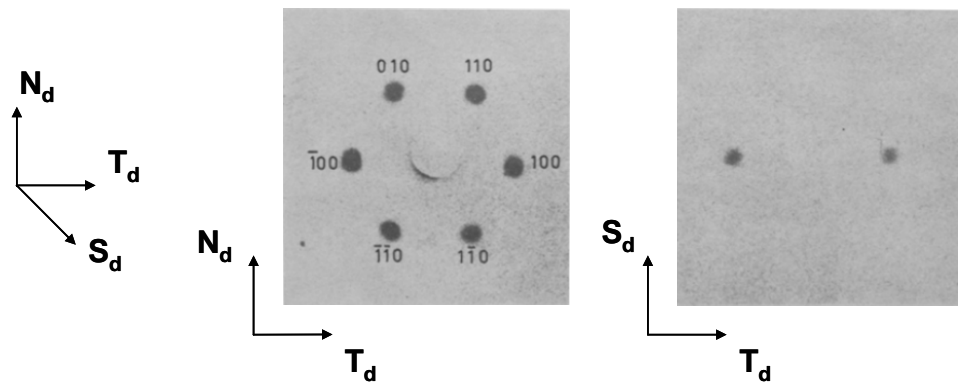


Figure I.28 : Cliché SAXS obtenu pour un PS-*b*-PI-*b*-PS orienté dans le sens du cisaillement. A gauche le cliché montre la structure hexagonale, à droite les deux spots sont caractéristiques de l'orientation des cylindres¹⁰³.
Plan de cisaillement = (S_d ; T_d)

Morrison *et al.*^{104,105} ont étudié un PS-*b*-PB-*b*-PS possédant 26 % de PS, sous cisaillement simple en regardant l'influence de la déformation appliquée sur la morphologie. Plus elle est élevée, plus l'orientation est marquée jusqu'à arriver à une contrainte totale seuil au-delà de laquelle l'orientation stagnera. Cette évolution est suivie par rhéologie, SAXS et biréfringence.

L'utilisation du LAOS pour orienter des cylindres est introduite par Almdal *et al.*¹⁰⁶. Pour cela ils effectuent des clichés SANS sur des échantillons PEP-*b*-PEE ayant subi le traitement LAOS. Concernant l'étude de ce copolymère, il est possible de l'orienter facilement lorsque le PEP est la phase majoritaire, tandis que l'inverse est beaucoup plus difficile¹⁰⁷. Ce phénomène est dû au fait que, dans ce copolymère, le PEP est la phase « souple » et le PEE la phase « rigide ». Cela est vérifié pour la majorité des copolymères à blocs à l'état fondu, il est toujours plus facile d'orienter des cylindres ou des nodules rigides dans une phase continue souple.

Nakatani *et al.*¹⁰⁸ sur le PS-*b*-PB-*b*-PS et Winter *et al.*¹⁰⁹ sur le PS-*b*-PI-*b*-PS, étudient également l'orientation par LAOS de cylindre de styrène dans une matrice diène. Ils proposent des mécanismes de réorientation de grains. Les cylindres orientés parallèlement au plan de cisaillement (plan (S_d ; T_d), (1 ; 3) sur le schéma) étant plus stables thermodynamiquement, les grains orientés différemment entrent en rotation. Ils mettent en évidence que le plan (100) de l'hexagone est parallèle au plan de cisaillement, voir figure I.29.

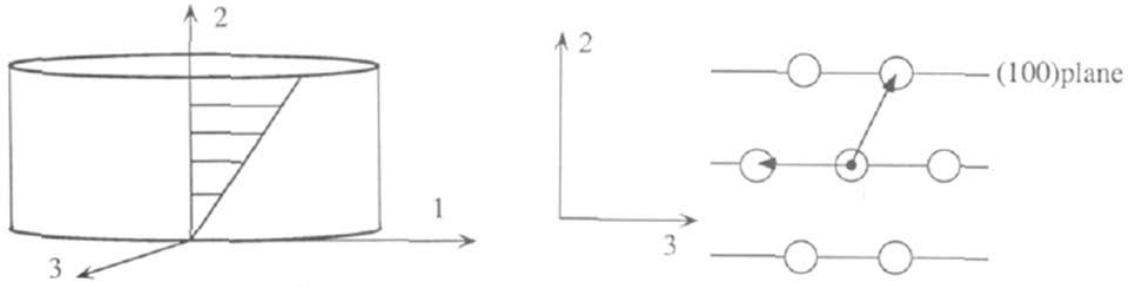


Figure I.29 : Schématisation de cylindres hexagonaux dont le plan (100) est parallèle au plan de cisaillement $(1 ; 3) = (S_d ; T_d)$ ¹⁰⁹.

On peut en effet, par SANS ou SAXS, distinguer l'orientation des plans de l'hexagone par rapport au plan de cisaillement. Koppi *et al.* ¹¹⁰ présentent le schéma de la figure I.30. Si le plan (100) est parfaitement parallèle au plan de cisaillement, on obtiendra un pic de diffusion à q^* en observant suivant $(S_d ; N_d)$. En observant selon $(S_d ; T_d)$ on devrait obtenir un pic à $q_z = \sqrt{3}q^*$. L'intensité $I(q)$ étant proportionnelle à la probabilité de trouver la distance $d = 2\pi/q$ dans le matériau, ce résultat est tout simplement lié aux propriétés géométriques de l'hexagone $d_{110} = d_{100} / \sqrt{3}$.

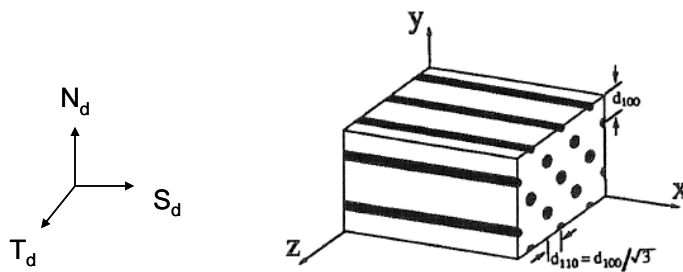


Figure I.30 : mise en évidence schématique des distances visibles en SAXS et SANS sur un échantillon de copolymère à bloc présentant une morphologie cylindrique hexagonale orienté dans le sens de l'écoulement et dont le plan 100 est parallèle au plan de cisaillement $(x ; z) = (S_d ; T_d)$ ¹¹⁰.

Tepe *et al.* ¹¹¹ ont mis en évidence la possibilité d'aligner des cylindres d'un poly(éthylène)-*block*-poly(éthylène propylène) (PE-*b*-PEP) possédant 37 % de PE dans deux orientations différentes, (voir figure I.31). Ils utilisent un cisaillement continu de $0.35s^{-1}$. En effet l'orientation pour laquelle le plan (100) est parallèle au plan de cisaillement est retrouvée (les plans (100) et (010) sont équivalents). Cependant, en sollicitant l'échantillon à une

température proche de sa T_{ODT} il est possible d'orienter le plan (100) perpendiculairement au plan de cisaillement. Ils associent cette observation à des effets de fluctuations qui entraineraient la rotation de l'hexagone de 30° .

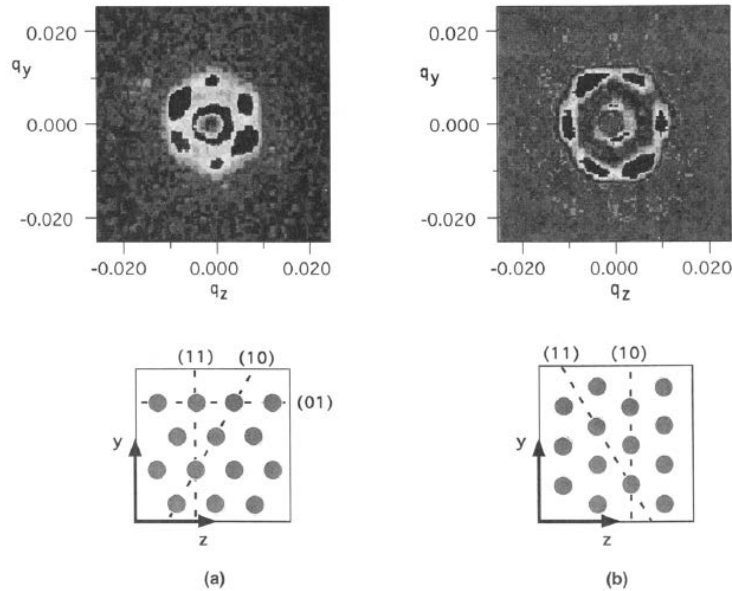


Figure I.31 : Mise en évidence par SANS (en haut) de la possibilité d'orienter les plans de l'hexagone différemment suivant la température de sollicitation du copolymère présentant une morphologie cylindrique. En bas : schématisation tirée des clichés SANS ¹¹¹.

Encore aujourd'hui, les mécanismes liés à l'orientation de cylindres sont étudiés. Très récemment, Sota *et al.* ¹¹² ont étudié l'orientation d'un PS-*b*-PI-*b*-PS contenant 18 % de styrène sous LAOS. En sollicitant le copolymère à une température proche de sa T_{ODT} , ils orientent les cylindres avec le plan (110) parallèle au plan de cisaillement, comme observé par Tepe *et al.* ¹¹¹. La figure I.32 montre la caractérisation du copolymère orienté. Pour expliquer le phénomène d'orientations différentes des plans de l'hexagone, ils émettent l'hypothèse suivante, moins liée à la T_{ODT} qu'à la température d'expérimentation :

Dans l'hypothèse d'une déformation affine, la perte d'entropie de conformation des chaînes PI à l'interface des cylindres styrènes est la même que l'on oriente le plan (100) ou le plan (110) parallèlement au plan de cisaillement. Donc l'énergie libre liée à l'orientation de ces deux conformations devrait être identique. Cependant la perte d'entropie élastique des chaînes de PI à la surface de la cellule de cisaillement est plus importante dans le cas d'une orientation (110), car elle est plus étirée, que dans celui d'une orientation (100). Donc l'énergie élastique d'interface aurait tendance à favoriser l'orientation (100).

Cependant à haute température, si les interactions PI/cellule deviennent faibles, les glissements, qui conduisent à une relaxation des contraintes, se produiront plus régulièrement pour une orientation (110) que pour une (100). Ce phénomène pourrait éventuellement expliquer l'orientation privilégiée (110) parallèle au plan de cisaillement aux fortes températures.

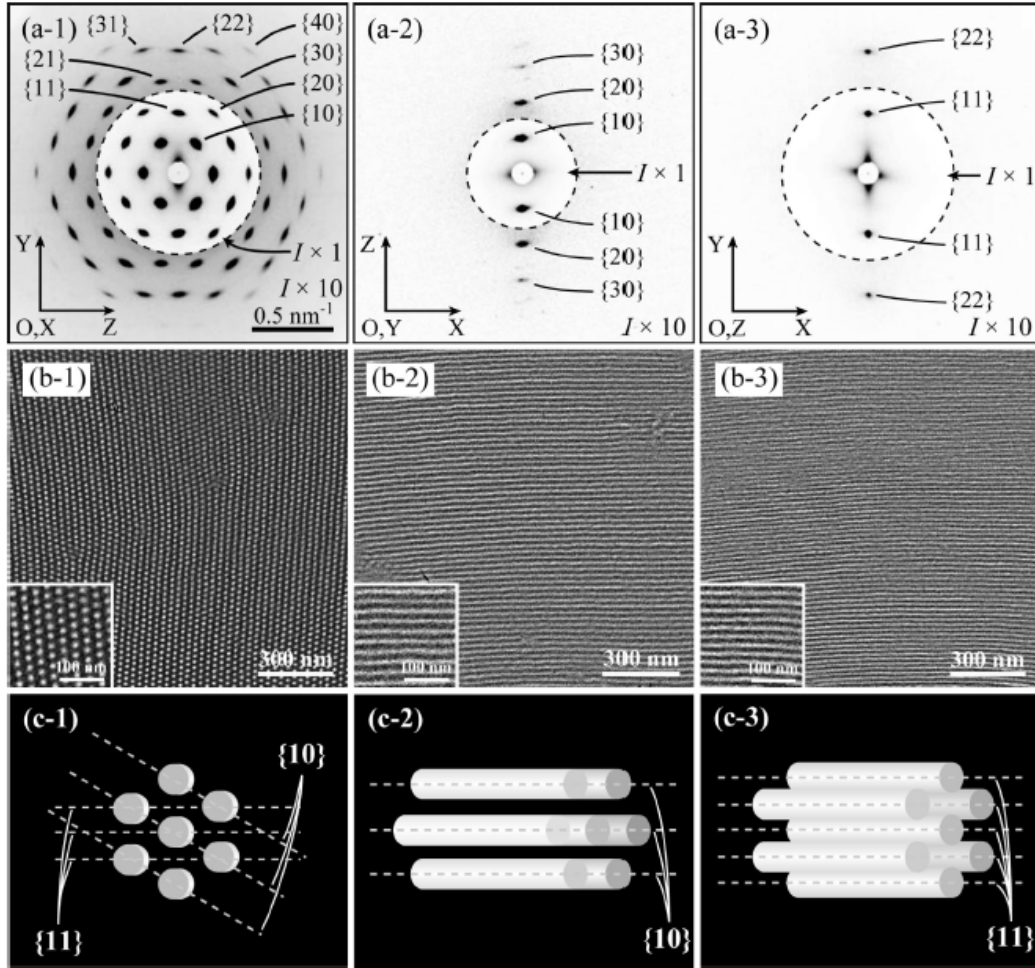


Figure I.32 : Caractérisation d'un copolymère PS-b-PI-b-PS cylindrique orienté dans le sens de l'écoulement (direction X) dont le plan (110) de l'hexagone est parallèle au plan de cisaillement OXZ (équivalent à $(S_d ; T_d)$ ¹¹².

Il est intéressant de noter qu'à une époque, la possibilité d'une transition de type martensitique sous cisaillement continu fut envisagée pour les copolymères à morphologie cylindrique hexagonale. Morrison *et al.* ¹¹³ puis Jackson *et al.* ¹¹⁴ ont proposé cette hypothèse suite à l'observation, respectivement en SAXS et SANS, de la coexistence de pics à q^* et $\sqrt{3}q^*$ dans le même plan sur des échantillons orientés. La présence de pic à plus grand q

suggère l'existence de grains ou les cylindres seraient plus fins et la maille plus compacte entraînant ainsi une distance de répétition plus faible. Le second groupe a même étayé son propos de photos TEM. Cependant et comme expliqué précédemment, cette observation est le fait de la coexistence de grains dont les plans sont orientés différemment, le cliché TEM pouvant résulter d'un artefact dû à la coupe.

Morozov *et al.*¹¹⁵ ont étudié théoriquement l'orientation des cylindres d'un copolymère dibloc dans le fondu sous cisaillement. Les résultats montrent que l'orientation du plan (100) parallèle au plan de cisaillement est plus stable à faible cisaillement, tandis qu'à fort cisaillement ce sera l'orientation perpendiculaire. Leur théorie montre également une différence d'énergie libre très faible entre ces deux orientations.

Luo *et al.*¹¹⁶ ont confirmé ces résultats par modélisation en 3D en se basant sur la théorie *TDLG*. De plus, ils proposent une orientation en deux étapes : la première rapide voit les cylindres s'orienter dans le sens de l'écoulement avec une perte de la structure hexagonale, la seconde sera l'organisation des cylindres en structure *HEX*. L'orientation du plan (100) dépend du cisaillement. Ce dernier résultat théorique est en accord avec l'expérience de Tepe *et al.*¹¹¹.

Solliciter un copolymère à bloc n'engendre pas toujours une orientation des cylindres. En effet, Stasiak *et al.*¹¹⁷ ont étudié un PS-*b*-PB-*b*-PS contenant 74 % de styrène en rheo-SAXS sous cisaillement dans un capillaire et ont observé des résultats assez différents des autres groupes de recherche. Le matériau de départ est déjà orienté au début de la sollicitation. L'augmentation de la vitesse de cisaillement va entraîner une perte de l'orientation des cylindres. Pour des cisaillements faibles inférieurs à 1s^{-1} , l'orientation est maintenue voire améliorée durant l'expérience et sera conservée après son arrêt. L'orientation sera cependant perdue durant l'application d'un cisaillement plus important ; un désordre étant même observé pour les sollicitations les plus importantes. Après l'arrêt du cisaillement, une réorientation des cylindres dans le sens de l'écoulement a lieu. Peu d'explications sont cependant données concernant les mécanismes menant à cette observation. On pourra mettre en exergue le fait que la phase majoritaire est également la phase « rigide », ce qui ne favoriserait pas un bon alignement, et que la déformation à l'entrée du capillaire est plus complexe qu'un cisaillement simple.

I.4.3.3 *La morphologie sphérique :*

C'est encore une fois au début des années 1990 que les chercheurs se sont intéressés à la possibilité d'aligner macroscopiquement des copolymères à blocs présentant une morphologie sphérique, dans le fondu, sous cisaillement.

La littérature propose de nombreux travaux concernant l'orientation sous cisaillement de copolymères à blocs de morphologie sphérique en solution, cependant les études dans le fondu sont très rares.

Ces copolymères sont hautement asymétriques. Ils sont généralement composés de moins de 15 % en volume d'un des blocs, organisé en sphère dans la phase continue majoritairement composée de l'autre bloc du copolymère. L'organisation la plus courante est cubique centrée *BCC*. Il est important de noter que pour les copolymères présentant la structure *BCC*, on observe la *LDT*.

Notons également la différence entre les domaines sphériques et les autres morphologies liés à la mobilité moléculaire. En effet, une lamelle offre deux directions de mouvement possibles à la molécule sans quitter cette lamelle. Dans le cas des cylindres une seule direction est possible. Dans la structure *BCC* il n'y a pas cette possibilité, la mobilité est réduite et une déformation causera une pénalité en termes d'énergie libre. En conséquence, des propriétés rhéologiques singulières sont observées^{118,119}.

Pour une meilleure compréhension de la suite de cette partie il est important de noter les différents plans d'un cube : figure I.33

Le premier groupe à étudier ce phénomène a été Almdal *et al.*¹²⁰. Des expériences SANS sur un copolymère PEP-*b*-PEE, initialement des sphères de PEE en *BCC* dans une matrice PEP, ayant préalablement subi un traitement *LAOS* à l'état fondu, montrent un alignement macroscopique d'une structure *BCC-jumelle*. Une schématisation de cette structure dans les trois directions est montrée figure I.34. Le plan de glissement, qui coïncide avec le plan de cisaillement, est le plan (110). La direction de glissement est $[\bar{1}11]$ et coïncide avec la direction de cisaillement. Pour expliquer la préférence de ce plan, ils avancent le fait que les plans (110) sont les plus espacés. Bien entendu cette orientation est conservée après refroidissement ; les expériences SANS étant menées sur des échantillons *post-mortem*.

On peut noter que l'orientation privilégiée dans ce plan est également obtenue par la déformation plastique dans les métaux. Elle est aussi présente dans les suspensions colloïdales cisillées¹²¹ et est démontrée pour des solutions de copolymère¹²².

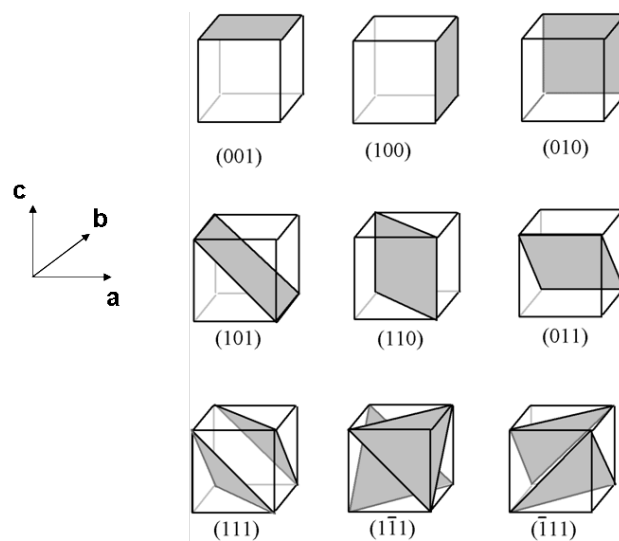


Figure 1.33 : les différents plans cristallographiques d'un cube.

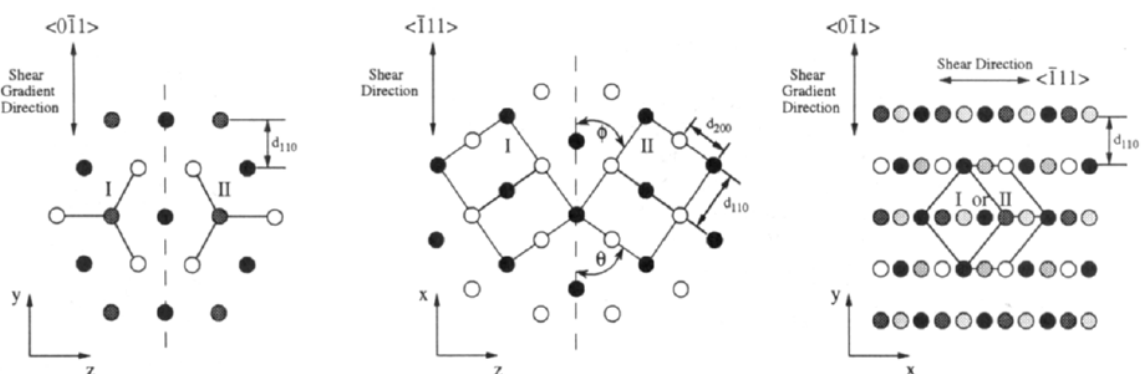
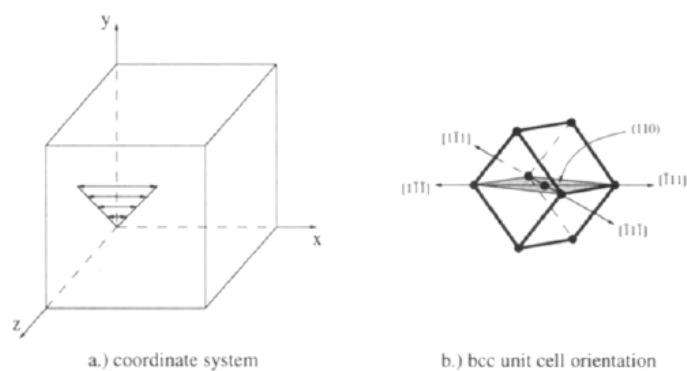


Figure I.34 : schématisation de l'orientation d'un PEP-b-PEE sous LAOS dans les trois directions.

Ces résultats sont tirés d'expériences SANS¹²⁰.

Okamoto *et al.*¹²³ ont étudié un copolymère PS-*b*-PEP à la phase minoritaire styrénique, toujours sous déformation *LAOS*. Les sphères de styrène sont en configuration *BCC*. Cette fois-ci les expérimentateurs travaillent à température ambiante. Le système est donc en état de forte ségrégation et se présente sous forme de sphère vitrifiées dispersées dans une matrice PEP « souple ». L'étude se fait en rheo-SAXS *in-situ*. Encore une fois, le traitement *LAOS* aboutit à l'obtention d'un matériau macroscopiquement orienté avec le plan (110) parallèle au plan de cisaillement. Ils démontrent une baisse de l'amplitude de contrainte avec l'augmentation du nombre de cycles de *LAOS* (déformation et fréquence constante) subis par le matériau. La contrainte est recouvrable à l'arrêt du cisaillement. Ces résultats suggèrent qu'il existe un déphasage entre la déformation à l'échelle de la maille et la déformation macroscopique appliquée.

Enfin, l'orientation obtenue durant le *LAOS* est totalement relaxée à l'arrêt du cisaillement contrairement aux expériences d'Almdal *et al.*¹²⁰ où l'orientation est conservée. Cette observation est attribuée à la température d'expérimentation. Cela est confirmé par Soenen *et al.*¹²⁴ sur un PS-*b*-PEB-*b*-PS gonflé où l'étude du taux d'orientation démontrera un meilleur alignement pour des températures comprise entre la T_g du PS et la T_{LDT} .

Suite à ces résultats, Shin *et al.*¹²⁵ étudient par rheo-SAXS le copolymère PS-*b*-PEP mais cette fois-ci avec une phase continue PS. Les mesures sont faites sous *LAOS* à une température comprise entre la T_g du styrène et la T_{LDT} du matériau. Une compression préalable engendre une orientation de la phase *BCC* dont le plan (110) est parallèle au plan de cisaillement. Le comportement sous *LAOS* du matériau déjà orienté est étudié. Les auteurs mettent en avant une déformation affine, c'est-à-dire que la déformation subie à l'échelle de la maille correspond à la déformation macroscopique. Le SAXS met en évidence la déformabilité des sphères en ellipsoïde. Leur déformation se produit en phase avec la déformation totale appliquée au matériau et ce même pour des faibles valeurs (50 %). L'influence du nombre de cycle de *LAOS* est également étudiée. Plus celui-ci augmente, plus la viscosité devient non linéaire, ces résultats sont obtenus grâce aux figures de Lissajous présentées figure I.35. Cependant, cette déformation *LAOS* ne modifiant pas l'orientation de la maille, celle-ci se recouvre à la fin de chaque cycle. Pour chaque cycle la maille se déforme avec l'augmentation de la déformation mais relaxe lorsque la déformation diminue.

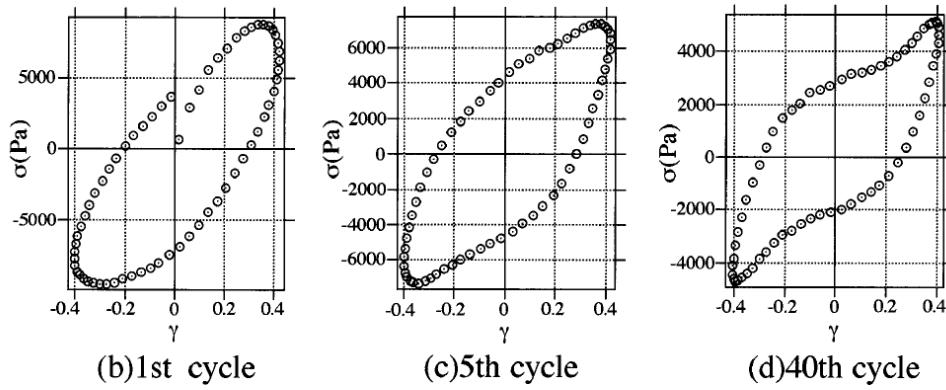


Figure I.35 : Figures Lissajous pour un PS-*b*-PEP, préalablement orienté, sous LAOS (50 % de déformation ; 0.0944 rad/s ; 158 °C) à différents nombres de cycles appliqués ¹²⁵.

Suite à cette étude, il aura fallu attendre treize ans avant que l'orientation de copolymère en masse présentant une morphologie sphérique *BCC* ne soit retraitée. Saijo *et al.* ¹²⁶ se penche sur l'orientation d'un PS-*b*-PI-*b*-PS 16% styrène sous cisaillement LAOS à 210 °C, soit 27 °C en dessous de la T_{ODT} . Ils mettent en évidence une orientation progressive en fonction du nombre de cycles de LAOS subis par le matériau. La formation d'une morphologie *BCC-jumelle* est encore mise en évidence. Quatre types d'orientations permettant la formation de cette structure sont identifiés. Les Figures I.36 et I.37 montrent les différentes orientations du *BCC* et une schématisation de la structure *BCC-jumelle*.

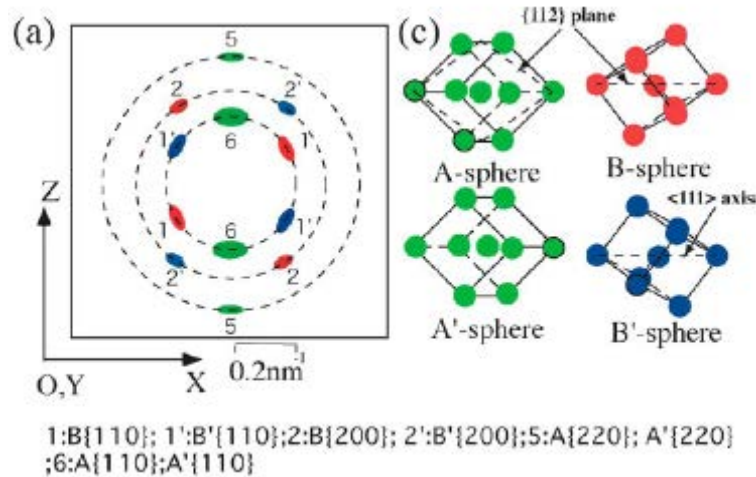


Figure I.36 : Cliché SAXS mettant en évidence les 4 orientations possibles A ; A' ; B et B'. Le plan (Z ; X) est le plan de cisaillement (T_d ; S_d) ¹²⁶.

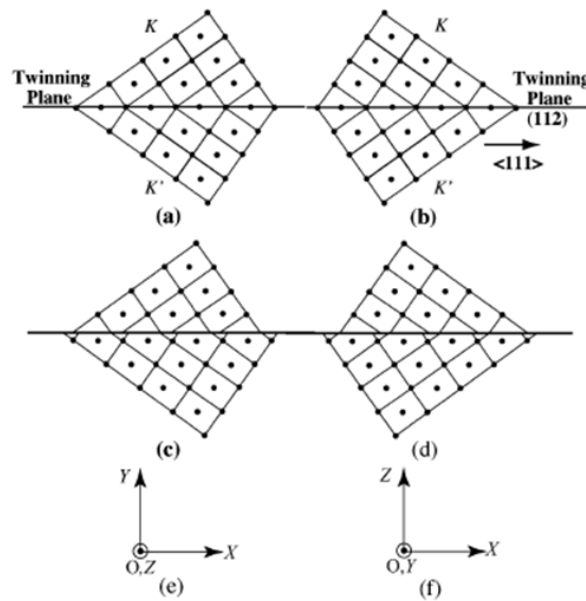


Figure 1.37 : Schématisation de sphère A ; A' jumelle (dans le référentiel (e)) et B ; B' jumelle (dans le référentiel (f)), avec (a et b) ou sans (c et d) correspondance de réseau ¹²⁶.

I.4.3.4 La morphologie Gyroïde :

La morphologie gyroïde de groupe d'espace cubique Ia3d est une phase en équilibre située entre les morphologies lamellaire et cylindrique hexagonale proche de la *ODT* ^{127,128}. Le comportement de cette phase sous cisaillement a été peu étudié et les résultats obtenus sont souvent surprenants. Contrairement aux autres morphologies et du fait de la singularité de la phase gyroïde (aussi appelé double gyroïde), nous aborderons l'effet d'un cisaillement, en nous appuyant sur les transitions de phases et en introduisant la phase métastable lamellaire percée de façon hexagonale. Nous développerons en premier lieu l'obtention de phase gyroïde orientée par transition de phase, puis son comportement direct sous cisaillement.

La phase cocontinue gyroïde des copolymères à bloc en masse a été découverte expérimentalement par Hajduk *et al.* ¹²⁷ et Schulz *et al.* ¹²⁸ la même année. Des expériences SANS sont menées sur un polystyrène-*b*-poly(2-vinylpyridine) contenant 37 % de styrène présentant une morphologie initiale cylindrique, préalablement orientée sous cisaillement. L'échantillon est chauffé et une transition de phase par épitaxie entre la morphologie

cylindrique et la morphologie gyroïde orientée est mise en évidence. La figure I.38 montre les clichés SANS attestant de la transition.

Vigild *et al.* ¹²⁹ ont également par la suite produit la morphologie gyroïde pour un poly(éthylène propylène)-*b*-poly(diméthylesiloxane) de morphologie initiale cylindre hexagonale. L'échantillon est préalablement orienté puis trempé. Le suivi par SANS de l'évolution de la morphologie, sous condition isotherme, montre que le temps de transition vers la morphologie gyroïde est très long, environ 10 heures. Les auteurs observent également une morphologie gyroïde obtenue par une transition par épitaxie, depuis la morphologie métastable lamelles perforées de façon hexagonale ^{130,131} (HPL) visible figure I.39, préalablement créée puis orientée. Cette transition depuis une phase métastable a lieu en condition isotherme et est, comme l'expérience précédente, très lente. Les morphologies gyroïdes orientées ainsi obtenues présentent une orientation de la direction [111] parallèle à la direction du cisaillement utilisée pour orienter les cylindres et les lamelles perforées. Cette direction correspond à un axe du plan de glissement du « cristal » gyroïde.

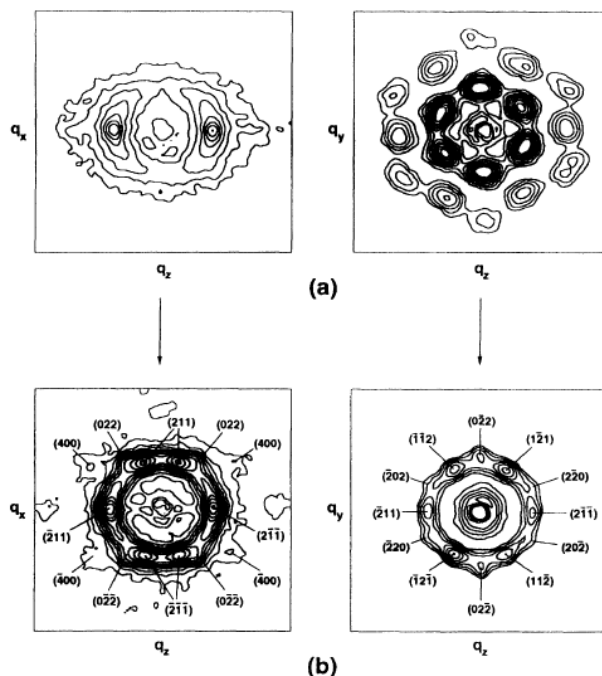


Figure I.38 : Cliché SANS d'un PS-*b*-PVP présentant une transition ordre/ordre par élévation de température. En a) cylindrique hexagonale dont le plan 100 est parallèle au plan de cisaillement (xz) (équivalent à $(S_d ; T_d)$) à 140°C. En b) gyroïde à 175°C ¹²⁸.

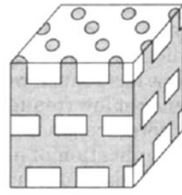


Figure I.39 : représentation schématique de la morphologie lamelles perforées de façon hexagonale¹³⁰.

Cependant Hamley *et al.*¹³² ont remis en doute la transition par épitaxie de la morphologie *HPL* vers la morphologie gyroïde. En effet ils observent par SAXS, sur un copolymère polyoxyéthylène-*b*-polyoxybutylène, la croissance des grains de phase gyroïde sans orientation privilégiée, à la manière d'un poly cristal. Le matériau ne présente donc pas d'orientation macroscopique.

Intéressons-nous maintenant au comportement d'une morphologie gyroïde sous cisaillement. Sakurai *et al.*¹³³ ont étudié le comportement sous cisaillement simple d'un copolymère PS-*b*-PB-*b*-PS présentant une morphologie double gyroïde. Le but premier de ces expériences était d'orienter la morphologie, cependant il ne fut pas atteint. Le fait d'appliquer ce cisaillement a engendré une transition de phase vers une morphologie *HEX* alignée suivant le sens de l'écoulement.

Vigild *et al.*¹³⁴ ont, en parallèle, publié des résultats montrant l'alignement de la morphologie gyroïde d'un PS-*b*-PI sous *LAOS*, bien qu'aucun détail expérimental ne soit fourni. Cependant, l'année suivante, le même groupe¹³⁵ publie une étude similaire montrant l'instabilité de la phase gyroïde d'un PS-*b*-PI sous *LAOS*. Ils mettront en évidence une transition vers le cylindre hexagonal, en accord avec Sakurai *et al.*¹³³.

Au vu des avancées actuelles, la phase gyroïde ne semble pas être orientable par simple cisaillement. Les méthodes par transitions de phase amènent à de meilleurs résultats.

I.4.3.5 Effet sur les transitions :

Cette partie va s'intéresser à l'effet d'un cisaillement simple sur les transitions des copolymères à blocs en masse.

Koppi *et al.*¹³⁶ ont étudié l'effet d'un cisaillement simple sur la T_{ODT} d'un PEP-*b*-PEE présentant une morphologie lamellaire. En cisillant le copolymère à différentes vitesses, à une température proche de la transition ordre/désordre ($T = T_{ODT} - 3$), ils observent une augmentation de la T_{ODT} du copolymère (voir figure I.40). De plus, les lamelles s'orientent parallèlement à $(S_d; N_d)$, venant corroborer les résultats montrés dans le paragraphe concernant la morphologie lamellaire.

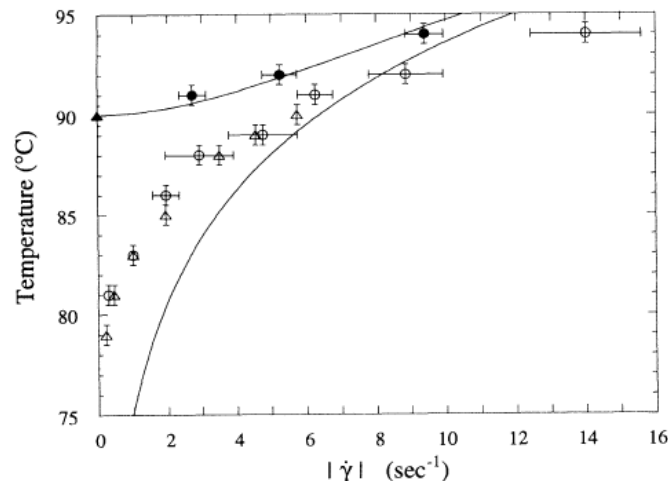


Figure I.40 : Evolution de la T_{ODT} d'un PEP-*b*-PEE en fonction de vitesse de cisaillement appliquée. Les symboles pleins correspondent à la transition ordre/désordre et les symboles vides représentent la limite de stabilité du désordre¹³⁶. Les traits pleins représentent la théorie^{137,138}.

Ces résultats viennent confirmer les prédictions faites un peu plus tôt par Cates et Milner¹³⁷ et Marques et Cates¹³⁸. Cette augmentation est expliquée de la façon suivante : lorsque l'on prend en compte les fluctuations de composition anisotropes dans la description de la transition, la température de celle-ci est abaissée comparativement à une approche de type « champ moyen ». Or, le cisaillement diminue l'influence de ces fluctuations et la température de transition s'en trouve rehaussée.

Almdal *et al.*^{139,140} montrent des résultats similaires à ceux de Koppi *et al.* mais concernant un PEP-*b*-PEE présentant une morphologie cylindrique. Balsara *et al.*¹⁴¹ font également le même constat.

Concernant les copolymères triblocs, Nakatani *et al.*¹⁰⁸ montrent une augmentation de la T_{ODT} pour un PS-*b*-PB-*b*-PS cylindrique, tandis que Tepe *et al.*¹⁴² font état d'une diminution de la T_{ODT} sous LAOS d'un PEP-*b*-PEE-*b*-PEP lamellaire.

Depuis ces quelques publications, le sujet ne semble pas avoir été ré-abordé. Une majorité des résultats montrent une augmentation de la T_{ODT} en corrélation avec la théorie. La question reste ouverte concernant les résultats contradictoires de Tepe *et al.*

Koppi *et al.*¹¹⁰ étudient un PEP-*b*-PEE présentant une morphologie initiale *HEX* et une T_{OOT} changeant la morphologie en *BCC*. Ils montrent que l'application d'un cisaillement 20 °C au dessus de la T_{OOT} va engendrer la création d'une morphologie *HEX* orientée. A l'arrêt du cisaillement la morphologie redevient *BCC*.

Le même groupe de recherche¹⁴³ a étudié le même type de copolymère mais dont la transition par augmentation de la température voit le passage de la morphologie *HEX* à une morphologie sphérique désordonnée. L'application d'un cisaillement induit encore une fois une augmentation de la température de transition. De plus à l'arrêt du cisaillement le copolymère passera par une morphologie *BCC-jumelle* avant de trouver un état désordonné.

1.4.4 Autres méthodes :

Nous allons dans cette partie répertorier diverses méthodes permettant un changement de structure des copolymères à blocs. Ces méthodes peuvent se baser sur l'application de différents stimuli (contrainte, température, évaporation de solvant...). Cette partie ne se veut pas exhaustive et référence quelques publications intéressantes montrant la diversité des structures possibles ou de leurs orientations dans les copolymères à blocs.

La technique de l'évaporation de solvant permet d'obtenir des films minces orientés comme l'ont prouvé Kim *et al.*¹⁴⁴. Knoll *et al.*¹⁴⁵ quant à eux, ont étudié la structuration d'un copolymère PS-*b*-PB-*b*-PS en film mince, préparé par évaporation de solvant, en fonction de son épaisseur. Cette épaisseur va d'une couche de cylindre à deux. Le résultat est intéressant et montre des changements de phases ainsi que d'orientations de celles-ci alors que l'épaisseur varie très peu. La figure I.41 montre les différentes morphologies observées.

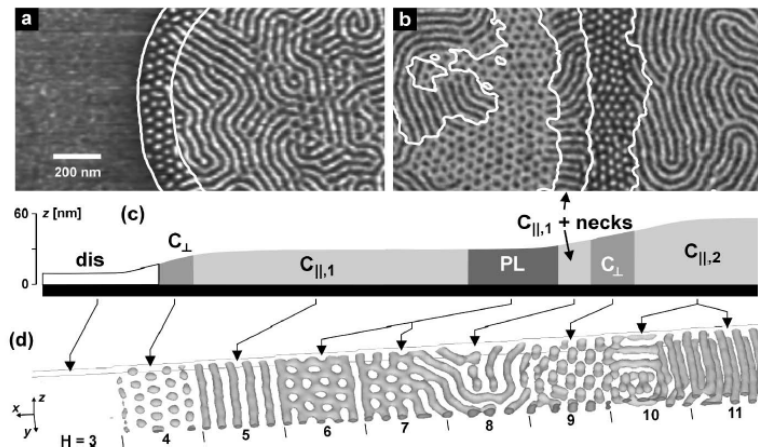


Figure I.41 : évolution de la morphologie d'un SBS en fonction de l'épaisseur du film mince.

dis = disordered ; C = cylinder ; PL = perforated lamellae¹⁴⁵.

Hajduk *et al.*¹⁴⁶ ont étudié par SAXS l'évolution de la T_{ODT} en fonction de la pression appliquée sur deux copolymères PS-*b*-PI, l'un présentant une morphologie initiale cylindrique hexagonale l'autre lamellaire. La figure I.42 montre les résultats obtenus : une augmentation linéaire de la T_{ODT} en augmentant la pression et ce pour les deux morphologies. Une légère déviation est visible à haute pression. Notons cependant que l'augmentation due à la pression, théoriquement prédite, est deux fois supérieure à celle obtenue expérimentalement¹⁴⁷. Cela pourrait venir d'un changement de volume de l'échantillon lors du passage de la ODT ou du fait que χ évolue de façon discontinue à l'approche de la ODT.

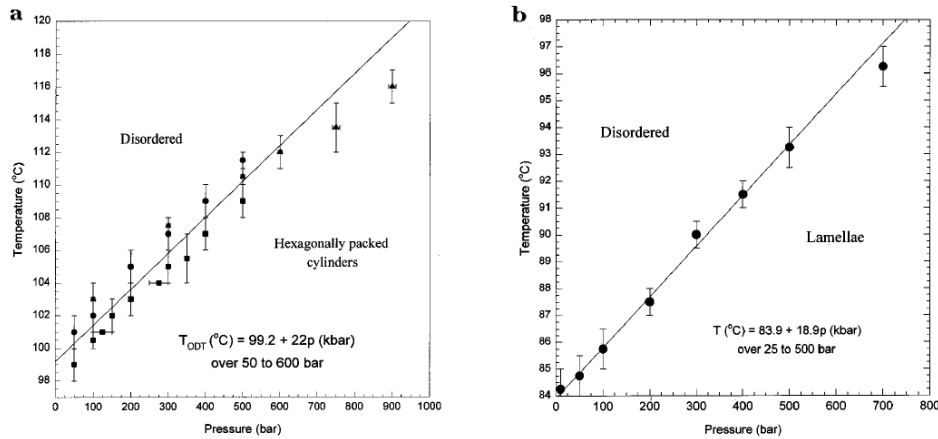


Figure I.42 : Evolution de la T_{ODT} en fonction de la pression appliquée sur un échantillon PS-*b*-PI présentant en a) une morphologie lamellaire et en b) une morphologie cylindrique ¹⁴⁶.

Lee *et al.* ¹⁴⁸ ont montré que l'histoire thermomécanique d'un copolymère à blocs est importante à prendre en compte. Un PS-*b*-PI-*b*-PS présentant une morphologie initiale *HEX*, pouvant subir une *OOT* vers le *BCC* par élévation de température, est préalablement macroscopiquement orienté dans le sens de l'écoulement, avec le plan (100) parallèle au plan de cisaillement, grâce à un traitement *LAOS*. Il subira par la suite de nombreux cycles chauffe/refroidissement induisant des transitions ordre/ordre. Grâce à des expériences en SAXS et biréfringence ils montreront une multitude d'orientations privilégiées possibles du copolymère que se soit en *HEX* ou en *BCC*, la figure I.43 résume ces évolutions. Nous n'entrerons pas plus dans le détail de cette étude complexe.

Wang *et al.* ¹⁴⁹, grâce aux simulations Monte-Carlo, ont étudié l'organisation, dans des nanopores, de copolymère tri-bloc $A_2-B_{20}-A_2$ et $B_{10}-A_4-B_{10}$, devant présenter en masse une morphologie *HEX*. A cause du confinement dans les nanopores, il apparaît différentes morphologies singulières comme le montre la figure I.44.

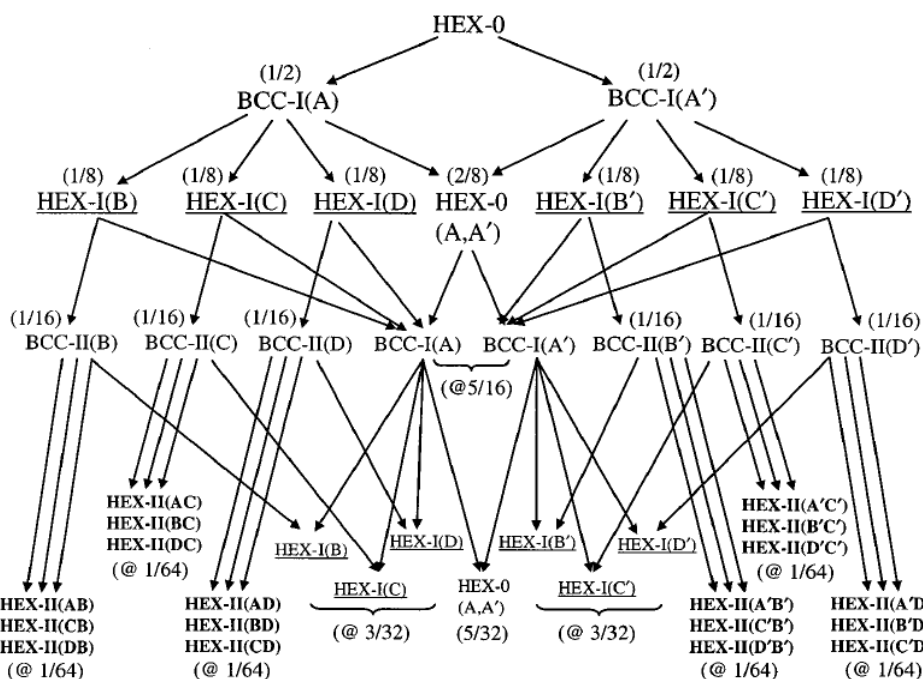


Figure I.43 : schéma montrant les différentes orientations possible pour un PS-b-PI-b-PS orienté subissant des cycles chauffe/refroidissement induisant des transitions ordre/ordre. Chaque flèche correspond à une montée ou descente en température, la première est une montée¹⁴⁸.

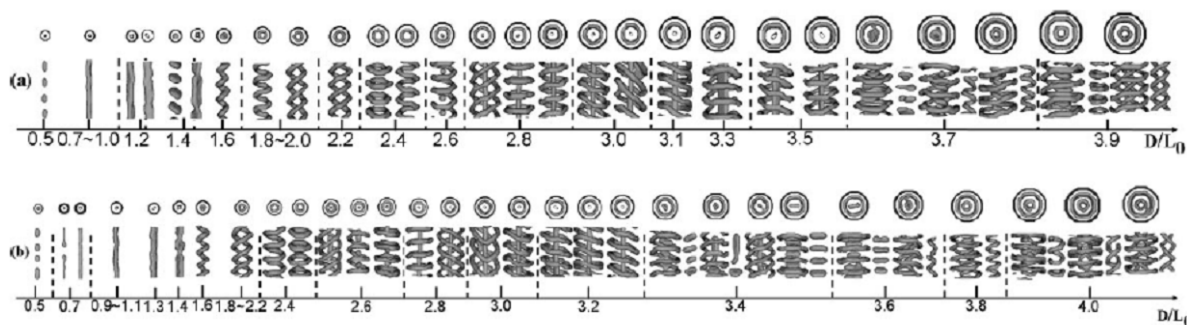


Figure I.44 : Morphologies des copolymères A₂-B₂₀-A₂ en a) et B₁₀-A₄-B₁₀ en b) en fonction du rapport diamètre sur longueur du nanopore¹⁴⁹.

Conclusions :

Ce chapitre nous apporte des informations essentielles pour la compréhension de notre problématique.

La thermodynamique des copolymères à blocs est complexe et conduit à différentes transitions caractéristiques. Dans notre étude, la détermination de ces transitions constituera un travail préliminaire indispensable.

Par ailleurs il reste des questions en suspens à propos de la structuration des copolymères par cisaillement simple.

De nombreuses études portent sur la morphologie *LAM*. Les conditions d'obtention des différentes orientations possibles sont liées aux paramètres thermodynamiques et aux conditions de cisaillements. Le mécanisme de structuration par réorientation des grains est commun à de nombreuses études lors de déformations *LAOS*. Cette réorientation semble couplée à un phénomène de croissance de grain par élimination des interfaces. Quelques études sur les cinétiques de structurations ont été menées, notamment en fonction de l'amplitude de déformation appliquée lors d'un *LAOS* amenant à une évolution en loi puissance.

La morphologie *HEX* est moins étudiée. Le mécanisme de structuration par réorientation des grains est là aussi invoqué. Cependant, les raisons et mécanismes liés à l'orientation préférentielle des plans de l'hexagone sont encore sujets à discussion. Il en est de même pour l'étude des cinétiques de structuration.

L'existence d'une structure *BCC-jumelle* est commune à plusieurs études pour la structuration de la morphologie *BCC*.

L'étude de la morphologie *GYR* est plus difficile. La possibilité même d'orienter la morphologie sous cisaillement n'est pas certaine. Des moyens détournés par transitions de phases sont utilisés.

On voit donc que les mécanismes fondamentaux liés à l'alignement macroscopique des morphologies ne sont pas totalement compris.

Dans la suite de notre travail, nous nous efforcerons donc d'étudier ces mécanismes de façon systématique en s'appuyant sur des méthodologies expérimentales similaires à celles décrites dans ce chapitre.

Chapitre II :

Caractérisation préliminaire des

matériaux

Introduction :	67
II.1 SIS-17% :	68
II.1.1 Caractérisation moléculaire :	68
II.1.2 Températures de transitions :	73
II.1.3 Conclusion :	81
II.2 Caractérisation du SIS-14% :	81
II.2.1 Caractérisation moléculaire :	81
II.2.2 Températures de transitions :	84
II.2.3 Conclusion :	86
II.3 SIS-22% :	86
II.3.1 Caractérisation moléculaire :	86
II.3.2 Températures de transitions :	88
II.3.3 Conclusion :	92
II.4 Caractérisation du M52N :	93
II.4.1 Caractérisation moléculaire :	93
II.4.2 Températures de transitions :	95
II.4.3 Conclusions :	95
Conclusion :	96

Introduction :

Nous allons dans ce deuxième chapitre nous intéresser dans un premier temps au choix des copolymères à blocs utilisés ainsi qu'à leur caractérisation. Nous nous pencherons ensuite sur les différentes méthodes expérimentales utilisées pour structurer ces matériaux et caractériser les différences de propriétés induites par ces changements de nanostructure.

Les copolymères les plus étudiés durant ces travaux sont des copolymères triblocs symétriques PS-*b*-PI-*b*-PS (SIS) de formule développée $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_x[\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_y[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_x$. Ils contiennent respectivement 14 % ; 17 % et 22 % de styrène en masse. Le choix de ces copolymères est basé sur plusieurs critères :

- l'état : les copolymères sont « solides » à température ambiante et sont utilisables en masse.
- la disponibilité : ces trois copolymères sont des matériaux commerciaux disponibles auprès de Sigma-Aldrich® en quantité raisonnable et faible coût.
- leur mode de synthèse : en effet les monomères constitutifs de ces copolymères sont des diènes dont la polymérisation est anionique. Nous avons vu lors de l'étude bibliographique que cette synthèse conduit à des chaînes bien définies d'indice de polymolécularité faible.
- la possibilité de disposer de copolymères dont la nature des blocs est identique. Seule la proportion de ces blocs diffère ce qui induit différentes propriétés et morphologies initiales,
- des températures de transitions accessibles en évitant la dégradation du matériau, ou à défaut, permettant la mise en œuvre à une température raisonnable.

De plus quelques expériences ont été menées sur un copolymère tribloc acrylique : poly(méthacrylate de méthyle-*co*-N,N-diméthylacrylamide)-*b*-poly(acrylate de butyle)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle-*co*-N,N-diméthylacrylamide) (P(MMA-*co*-DMA)-*b*-PBA-*b*-P(MMA *co*-DMA)).

La caractérisation préliminaire de ces trois matériaux a été réalisée grâce à plusieurs méthodes expérimentales :

- la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pour déterminer la composition,
- la Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) pour déterminer les masses molaires,
- la rhéologie, la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour identifier les températures de transition caractéristiques des matériaux,
- la microscopie électronique à transmission (TEM) pour obtenir les morphologies initiales.

Fort de ces données nous pourrions justifier un mode opératoire permettant la préparation des échantillons en vue de leurs modifications structurales. Les gammes de températures permettant cette modification seront également discutées.

II.1 SIS-17% :

Commençons par le copolymère qui sera le plus utilisé lors de notre étude. Le SIS-17% est commercialisé par Sigma-Aldrich® sous la référence 432407. Son numéro CAS est le 25038-32-8. Deux lots différents sont utilisés durant cette étude. Par précaution les expériences de caractérisation ont été effectuées sur les deux lots et ont révélé des résultats similaires. Nous présenterons donc uniquement les résultats obtenus pour le premier lot.

II.1.1 Caractérisation moléculaire :

La RMN du proton va nous permettre de déterminer le ratio molaire entre le styrène et l'isoprène présents dans ce copolymère. La figure II.1 montre le spectre RMN ^1H obtenu, pour 20mg de SIS-17% solubilisé dans 0.6ml de chloroforme deutéré (CDCl_3), grâce à un spectromètre RMN Avance III 400MHz équipé d'une sonde BBFO+ 5mm. Il est le résultat de 512 scans.

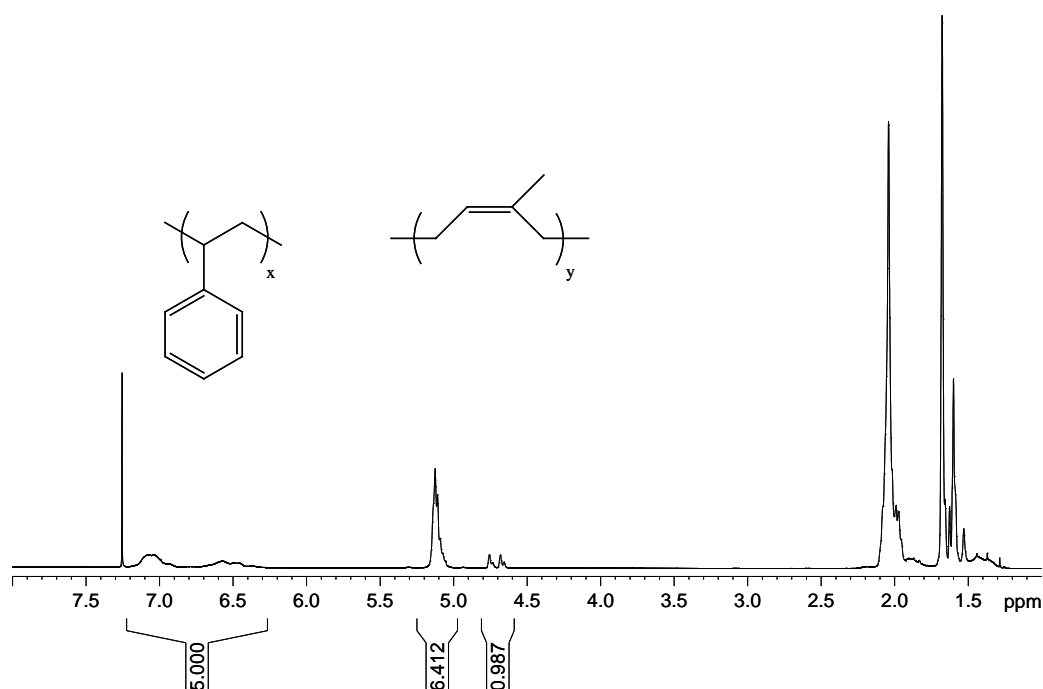


Figure II.1 : Spectre RMN du SIS-17%.

Ce spectre étant quantitatif, il est possible de déterminer le ratio molaire styrène/isoprène grâce aux aires sous les pics.

La quantité de polystyrène est obtenue à partir des pics compris entre 6 et 9 ppm qui correspondent aux protons du cycle aromatique présents dans le motif de répétition styrène.

Concernant le polyisoprène, il est tout d'abord important de noter que lors de la polymérisation, les motifs isoprène peuvent arborer 4 conformations différentes comme indiqué sur la figure II.2. Ce copolymère est annoncé par le fournisseur comme étant de type 1,4 cis.

La zone d'intérêt se trouve entre 4.4 ppm et 5.4 ppm. Le pic à 5.15 ppm correspond aux protons $\text{CH}=\text{C}$ des motifs de répétitions isoprène polymérisé (1,4), cis et trans confondus tandis que le doublet à 4.7 ppm correspond aux $=\text{CH}_2$ des motifs de répétition isoprène polymérisé (3,4). Le doublet correspondant aux $=\text{CH}_2$ des motifs de répétition isoprène polymérisé (1,2) n'est pas présent dans ce spectre.

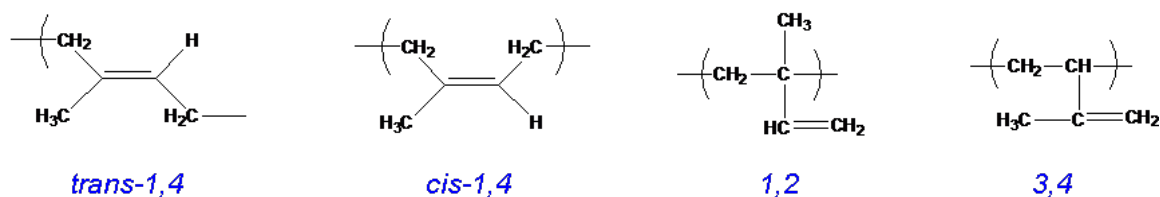


Figure II.2 : Présentation des différentes conformations que peut adopter les motifs d'isoprène durant leur polymérisation.

Les pics importants étant maintenant identifiés, le ratio molaire styrène/isoprène se calcule grâce à l'équation II.1.

$$\text{Ratio molaire S/I} = \frac{\left(\frac{\text{aire sous les pics caractéristiques du styrène}}{\text{nb de protons}} \right)}{\left(\frac{\text{aire sous le pic à 5.15 ppm}}{\text{nb de protons}} \right) + \left(\frac{\text{aire sous le doublet à 4.7 ppm}}{\text{nb de protons}} \right)} \quad \text{Equation II.1}$$

Les domaines en ppm permettant de calculer les aires sont montrés sur la figure II.1. Pour obtenir un ratio molaire, il est important de ramener l'aire de chaque pic à une équivalence à un proton. En effet les pics observés correspondent à des déplacements chimiques (en ppm). Si plusieurs protons possèdent le même environnement chimique, ils contribueront à part égale à l'ampleur du pic. Le « nb de protons », dans l'équation II.1, se réfère au nombre de protons contribuant aux pics. Pour le styrène, nous avons identifié une zone d'intérêt de 6 à 9 ppm correspondant aux cycles aromatiques. Or 5 protons sont liés à ce cycle, le « nb de protons » du numérateur de l'équation (4) sera donc 5. De la même manière le nb de protons du pic à 5.15 ppm sera 1 et celui du doublet à 4.7 sera 2.

Toutes les valeurs de L'équation II.1 sont connues. Le pourcentage molaire déterminé est de 14.5 %, ce qui par le calcul donne un pourcentage massique de 20.8 % et un pourcentage volumique de 18.6 %

On trouve une valeur de 20.8 %, ce qui est supérieur à la valeur annoncée par le fournisseur. Grâce au spectre nous pouvons également dire que la polymérisation a donné lieu à une grande majorité d'enchainements (1,4), moins de 6 % de (3,4) étant détectés et aucun (1,2).

La chromatographie d'exclusion stérique est utilisée afin de déterminer la masse molaire du matériau ainsi que son indice de polymolécularité.

Le copolymère est solubilisé dans du chloroforme (éluant) avant d'être injecté à 22 °C dans un appareil formé d'une pompe LC 20AD de chez Shimadzu, d'un injecteur automatique Perkin Elmer série 200, d'une pré-colonne PL gel 20 mm Guard (50 x 7.5 mm) et d'une colonne PL gel 5 mm Mixed C (300 x 7.5 mm).

Trois détecteurs sont utilisés dans cette expérience : un détecteur réfractomètre RI (indice de réfraction) Shimadzu RID 10A, un détecteur de diffusion de la lumière (LS) Wyatt TREOS (3 angles) et un détecteur UV Waters 486 de 280 nm de longueur d'onde. La Figure II.3 montre les résultats obtenus.

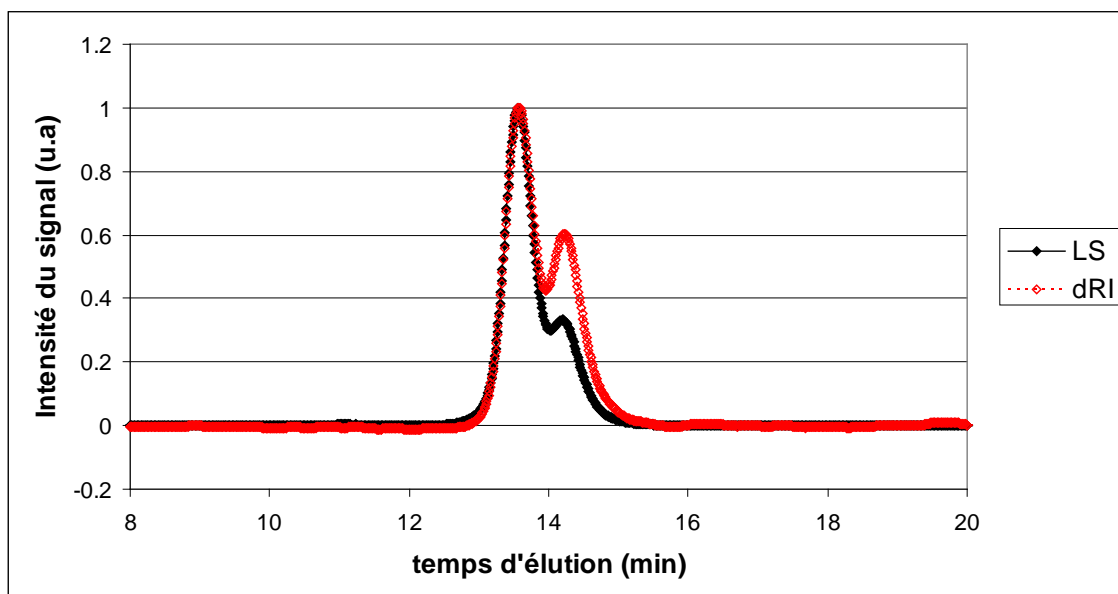


Figure II.3 : Pics d'élution obtenu par diffusion de la lumière et réfractométrie pour le SIS-17%.

Nous remarquons la présence de deux populations. Le premier pic d'élution correspond à une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 1.57×10^5 g/mol et un indice de polymolécularité (I_p) de 1.01. Il s'agit de la population de masse molaire la plus importante. La seconde population correspond à $M_n = 8.06 \times 10^4$ g/mol et $I_p = 1.017$.

Nous pouvons noter que l'indice de polymolécularité très faible pour ces deux populations. Ceci est caractéristique des polymérisations ioniques, privilégiées dans le cas de copolymérisation de monomère vinylique. Dans l'étude bibliographique, partie I.1.2, nous avons montré que les triblocs sont synthétisés par polymérisation de diblocs AB identiques dont on fait réagir une extrémité grâce à un agent de couplage afin d'obtenir un copolymère

tribloc ABA. Or cette réaction peut ne pas être totale. Ainsi notre expérience montre que la masse molaire moyenne de la première population est pratiquement le double de celle de la seconde en conséquence de la méthode de synthèse. Les deux populations sont donc : SI et SIS, dont le pourcentage en styrène sera identique et où la masse molaire des SIS est égale à deux fois celle des SI. Cependant il a été montré, en partie I.3.1 de la bibliographie, que ces deux types de copolymères possèdent des diagrammes de phase similaire. Nous pouvons toutefois observer une baisse de la T_{ODT} par rapport au copolymère SIS « pur » du fait d'une température de transition légèrement différente pour ces deux populations. Dans notre cas la proportion de copolymère dibloc, obtenu par la sonde dRI, correspond à 40 % en masse du matériau.

La Figure II.4 montre un cliché TEM du SIS-17% pris dans le granulé. La coupe et l'observation des échantillons sont effectuées au Centre technologique des microstructures de Lyon (CTμ).

Les coupes, d'une épaisseur comprise entre 70 nm et 100 nm, sont effectuées à -126 °C grâce à un ultramicrotome Ultracut S de chez Leica® permettant la coupe à froid. Elles sont ensuite marquées par vapeurs de tétr oxyde d'Osmium pendant 2 heures et observées grâce à un MET CM120 de chez Philips et un MET 1200EX de chez JEOL. L'énergie du faisceau varie entre 80 keV et 120 keV suivant l'épaisseur des coupes.

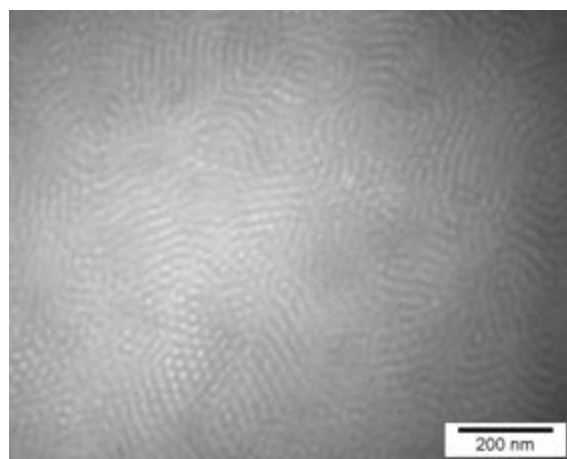


Figure II.4 : Cliché TEM du SIS-17%

La morphologie de ce copolymère est *HEX*. On remarque la présence de nombreux grains sans orientations privilégiées : le matériau est isotrope.

II.1.2 Températures de transitions :

L'appareil utilisé pour les mesures de calorimétrie de l'ensemble de l'étude est un Pyris-Diamond-DSC de chez Perkin-Elmer®.

Pour déterminer la transition vitreuse des blocs polystyrène, un balayage en température à une vitesse de 10 °C/min est effectué en DSC. La température de transition vitreuse (T_g) se caractérise par un changement de ligne de base. La figure II.5 montre le résultat obtenu. Nous considérons la T_g au point d'inflexion : $T_g = 87$ °C. La T_g du polyisoprène n'est pas recherchée ici, en effet, d'après la littérature, elle est aux alentours de -70 °C. Notre but étant de modifier les morphologies par traitement thermomécanique, nous serons toujours dans des conditions où ce bloc sera à l'état de « liquide caoutchoutique ».

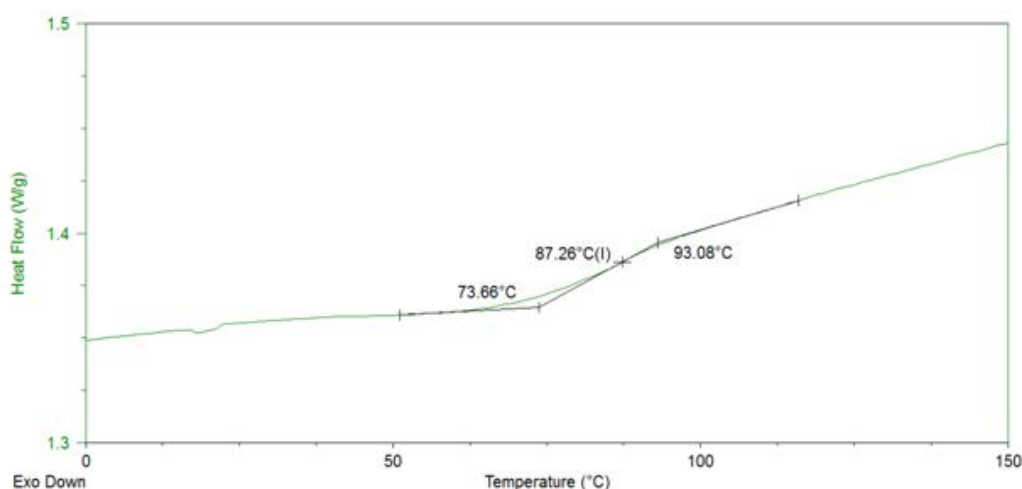


Figure II.5 : graphique DSC permettant la détermination de la T_g du PS.

Les expérimentations SAXS ont toutes été réalisées à l' « European synchrotron radiation facility » (ESRF) de Grenoble sur la ligne D2AM. A l'ESRF, nous avons adapté une platine de cisaillement afin qu'elle soit traversée par le faisceau synchrotron. La platine est schématisée sur la Figure II.6. Cette platine est thermo-régulée et peut appliquer différents types de cisaillements : cisaillement continu, cisaillement oscillatoire... La Figure II.6 définit également la notation des trois directions qui sera utilisée tout au long de cette étude.

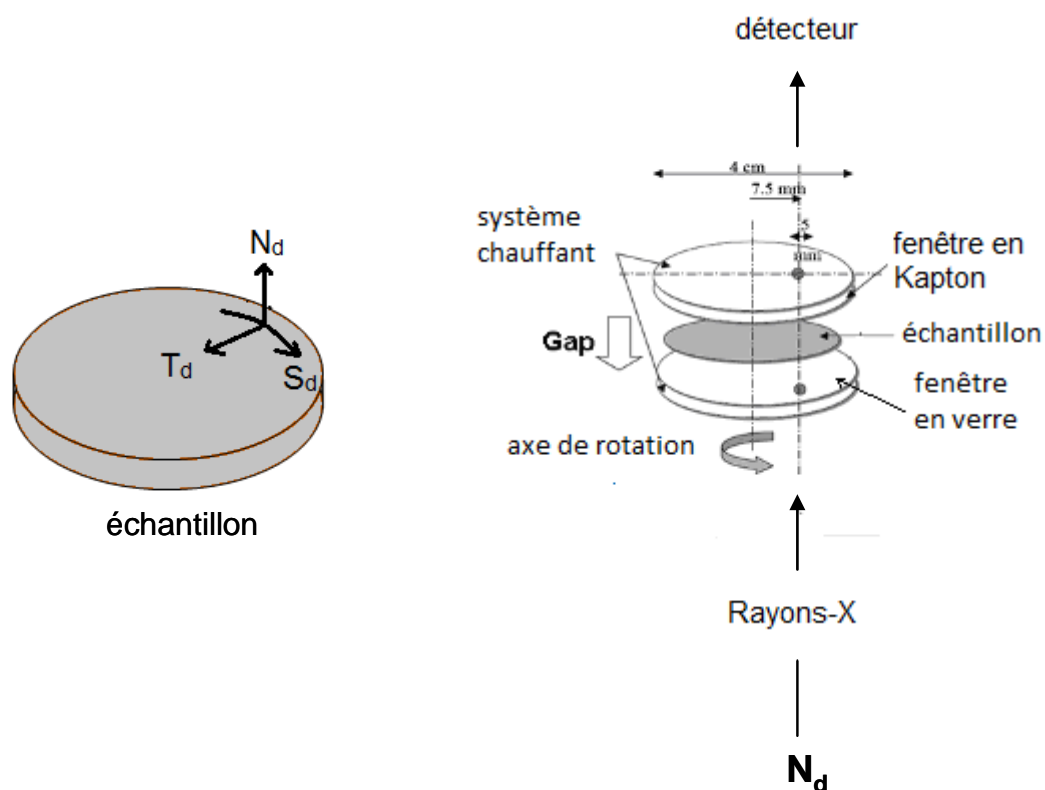


Figure II.6 : Schématisation de la platine de cisaillement et définition des directions :

S_d = Shear direction ; T_d = Transverse direction ; N_d = Normal direction

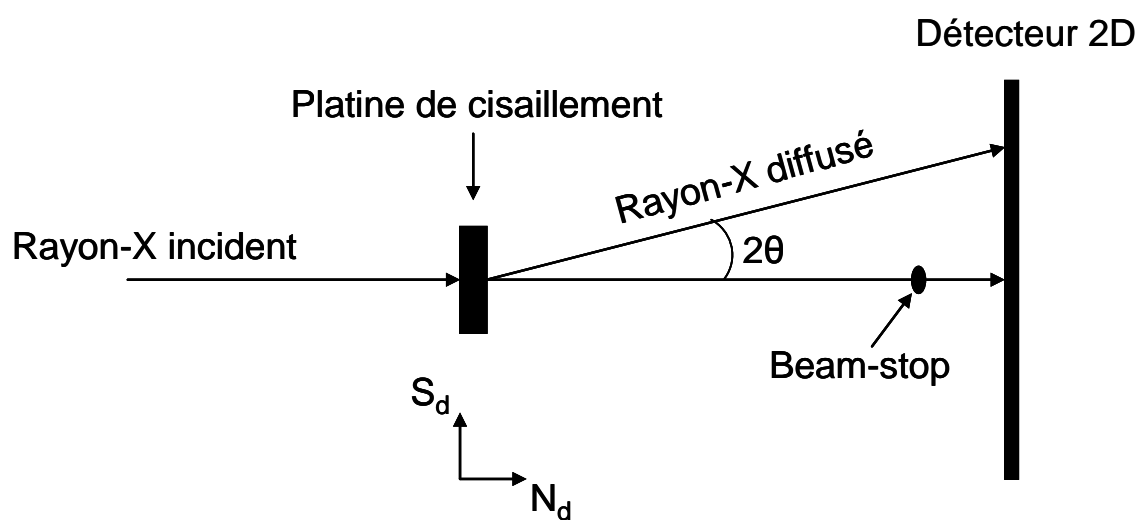


Figure II.7 : schématisation du montage couplant la platine de cisaillement au SAXS.

Le verre absorbe beaucoup les rayons-X. De ce fait, une fenêtre en Kapton est utilisée afin de conserver une grande quantité de signal.

Le montage, schématisé sur la Figure II.7, est utilisé pour l'ensemble des expériences SAXS en température et rheo-SAXS de notre étude.

L'énergie du rayonnement X est de 18 keV. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 1.64 mètre. Le beam-stop (en plomb) est utilisé afin de protéger la partie centrale du détecteur où se dirige le faisceau direct.

Ce montage permet d'obtenir des clichés SAXS tels que représenté Figure II.8.

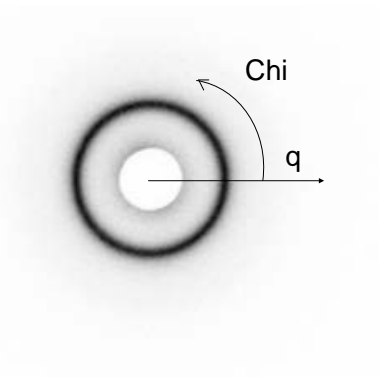


Figure II.8 : Cliché SAXS.

Deux paramètres caractéristiques se retrouvent sur un cliché SAXS :

- Le vecteur de diffusion q est relié à l'angle de diffusion 2θ par la relation décrite équation II.2 ou λ est la longueur d'onde du rayonnement. Lorsqu'un maximum d'intensité apparaît pour un vecteur de diffusion q donné, cela implique qu'il existe une périodicité de distance de répétition d , reliée à q par l'équation II.3.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad \text{équation II.2}$$

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad \text{équation II.3}$$

- L'angle azimutal *Chi* correspond à l'angle autour du centre du cliché. Par convention l'origine de cet angle est prise sur l'horizontale. Si l'intensité diffusée présente un cercle, comme Figure II.8, cela indique une absence d'orientation privilégiée. Au contraire, si une orientation préférentielle est présente dans l'échantillon, le cliché montre des maximums d'intensité pour des angles *Chi* bien précis.

Par la suite, dans ce manuscrit, les clichés seront présentés selon une échelle en nuances de gris (le blanc correspondant à une intensité nulle). Cette intensité caractérise la probabilité de trouver un motif de répétition à un q et *Chi* donné.

Il est possible d'accéder à une gamme de vecteur de diffusion allant de $8.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à 0.17 \AA^{-1} . La calibration est réalisée à l'aide d'un étalon de bécénate d'argent

Un échantillon est chauffé à l'aide de la platine de cisaillement et des clichés SAXS sont enregistrés par paliers tous les 10°C jusqu'à 250°C . L'inverse de l'intensité maximale moyennée sur le cercle de diffusion est tracé en fonction de l'inverse de la température sur la figure II.9.

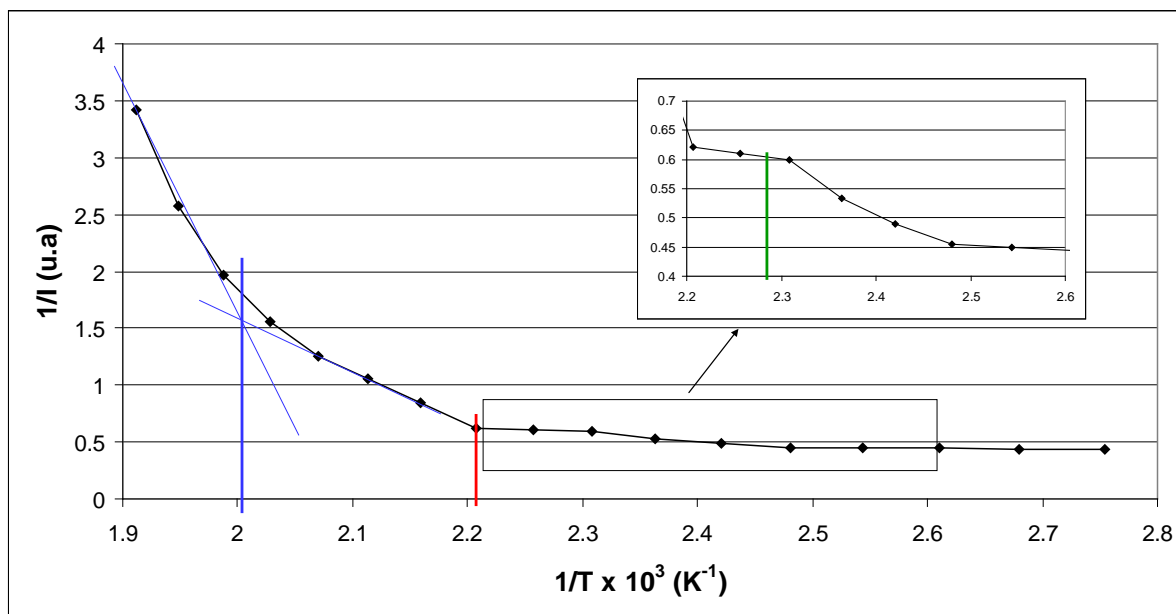


Figure II.9 : Evolution de l'inverse de l'intensité maximale détectée en SAXS en fonction de l'inverse de la température.

On remarque trois transitions sur ce graphique. Au vu de la masse molaire du matériau et de son pourcentage en styrène, nous nous attendons à une morphologie initiale cylindrique hexagonale. Pour déterminer la nature de ces trois transitions, on trace l'intensité moyennée sur le cercle en fonction du vecteur de diffusion q à différentes températures. La figure II.10 montre les résultats obtenus pour 130 °C ; 170 °C ; 190 °C et 240 °C.

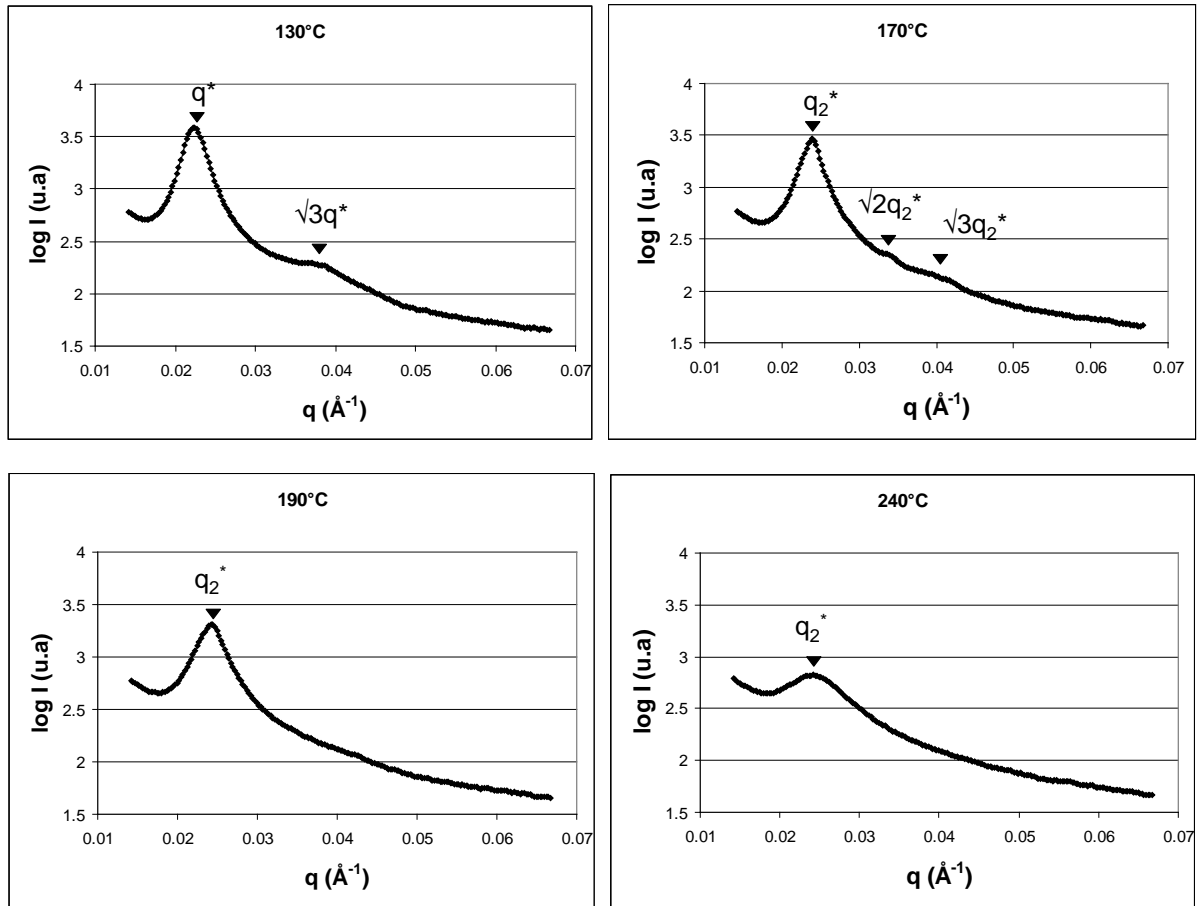


Figure II.10 : Logarithme de l'intensité en fonction de q à différentes températures pour de SIS-17%.
 q correspond aux cylindres ; q_2 correspond aux sphères.

Sur la Figure II.10 à 130°C, soit la première partie de la Figure II.9, on observe un pic q^* à $2.27 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$, soit une distance de répétition de 27 nm, puis un second à $3.92 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ ce qui correspond à une valeur de $\sqrt{3}q^*$. De plus, on distingue un épaulement aux alentours de $4.5 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$, ce qui pourrait correspondre à une valeur de $q = \sqrt{4}q^*$. Ces différents pics sont caractéristiques d'une morphologie *HEX* (cylindres organisés selon un réseau hexagonal), ce qui confirme la morphologie que nous attendions.

Sur la Figure II.9, dans le sens des températures croissantes, une première transition a lieu aux alentours de 165 °C. Elle est matérialisée en vert et se caractérise par la fin d'un changement de ligne de base. Sur la Figure II.10, à 170°C, on observe alors un premier pic pour une valeur de q supérieure à celle obtenue à 130 °C: $q_2^* = 2.42 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. On en déduit une diminution de la distance de répétition ($d = 26 \text{ nm}$). De plus, on observe des pics à $\sqrt{2}q_2^*$ et $\sqrt{3}q_2^*$. Cet enchainement est caractéristique d'une morphologie *BCC* (Sphères organisées selon un réseau cubique centré). La première transition comprise entre 160 °C et 165 °C est donc une transition ordre-ordre. On passe alors d'une morphologie *HEX* de longue période 27.7nm à une morphologie *BCC* de longue période 26nm.

Une deuxième transition se produit entre 180°C et 190°C, caractérisée par une rupture brutale de la pente (en rouge sur la Figure II.9). Sur la courbe à 190°C de la figure II.10, on observe toujours un pic à q_2^* avec cependant une intensité plus faible. Plus intéressant, les pics à $\sqrt{2}q_2^*$ et $\sqrt{3}q_2^*$ ont disparu. Il semble donc que la longue période soit conservée mais que l'on perde en organisation. Ces observations laissent penser que cette transition est la LDT (lattice disordering transition). En effet la morphologie sphérique semble conservée mais l'organisation à longue distance disparaît.

A 225°C, on observe une dernière transition caractérisée, elle aussi, par une rupture de pente importante visible en bleu sur le Figure II.9. Sur la courbe à 240°C de la figure II.10. Le premier pic est encore situé à q_2^* et l'on observe aucun autre pic. Cependant, l'intensité de ce pic est fortement diminuée par rapport à celle à 190 °C (échelle logarithmique). On en déduit une diminution importante, voire la disparition, du nombre des motifs de répétition dans le matériau. Cette transition est la transition ordre-désordre.

La rhéologie va nous permettre, par le suivi des modules G' et G'' , de confirmer les principales températures de transition thermique du SIS-17% observée en DSC et en SAXS.

En rhéométrie dynamique deux types d'expériences sont effectuées :

- le balayage en température à fréquence et déformation constantes,
- le balayage en fréquence à différentes températures.

L'ensemble des mesures rhéologiques décrites lors de cette étude a été effectué grâce à un rhéomètre ARES de chez TA-instrument®. Sauf indication contraire, une géométrie cône/plan, de 25 mm de diamètre possédant un angle de 0.0398 rad et de gap imposé de 0.0459 mm, est utilisée pour déterminer le module complexe des matériaux. En effet, lors de

certaines expériences, de très fortes amplitudes de déformation seront appliquées aux échantillons, il est donc nécessaire d'avoir une déformation homogène dans ceux-ci.

Les échantillons sont préparés à l'aide d'une presse à 190 °C (cette température sera discutée lors des conclusions concernant chaque matériau caractérisé). Le polymère sous forme de granulés est placé dans un moule de 25 mm de diamètre et 500 μm de hauteur. Les échantillons sont ensuite placés dans le rhéomètre à la température d'expérience et l'entrefer désiré est imposé. Un maintien à la température d'expérience de 30 minutes est effectué avant le début des expériences afin de stabiliser l'échantillon.

Nous effectuons une montée en température, à déformation et fréquence constantes, à faible vitesse de chauffe de 1 °C/min. La figure II.11 montre l'évolution de G' et G'' en fonction de la température. Une géométrie à plans parallèles de 25 mm de diamètre, avec un gap de 1.5 mm est utilisée lors des montées en températures.

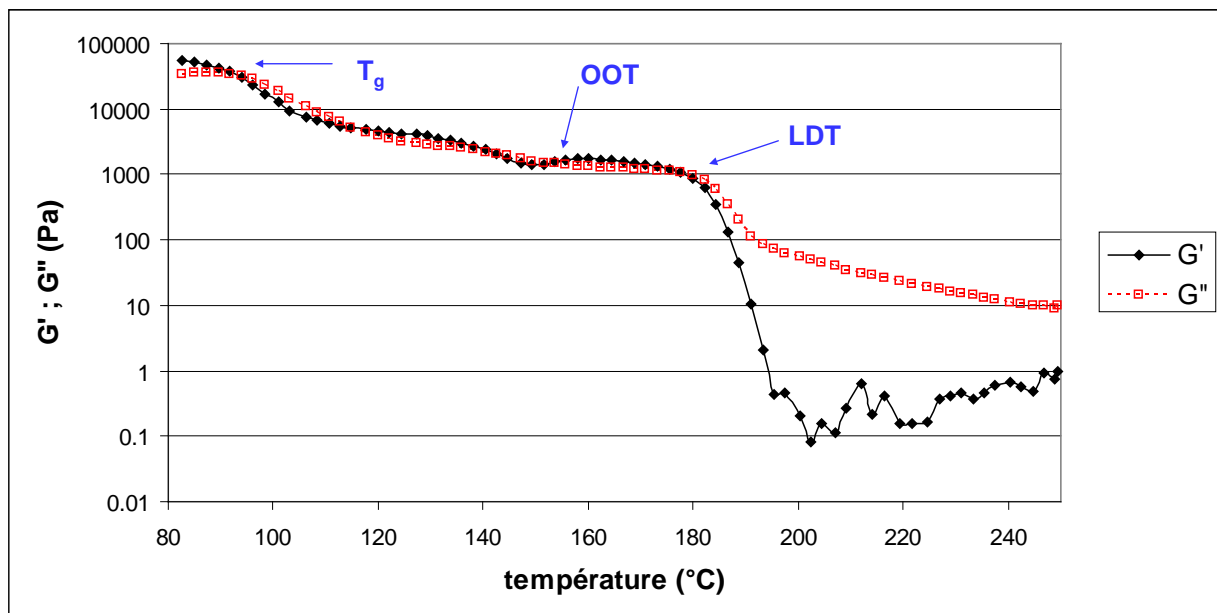


Figure II.11 : Evolution de G' et G'' du SIS-17% durant un balayage en température à 1 °C/min ; 10 % déformation ; 0.1 rad/s.

Un premier croisement de G' et G'' est obtenu à 91 °C, G' devenant plus faible que G'' . Cela correspond au passage de la transition vitreuse des segments PS, en accord avec le résultat de DSC.

A 180 °C, on observe une chute brutale du module de conservation G' . Ce phénomène vient de la perte de l'organisation longue distance induite par le passage de la LDT.

Entre ces deux températures, on peut noter vers 154 °C une particularité sur les courbes G' et G'' qui, si l'on se réfère aux résultats SAXS, pourrait être attribuée à la OOT.

La ODT n'est pas discernée ici. On observe en effet une remontée de G' à partir de 200 °C manifestement à cause de la dégradation par réticulation des blocs isoprènes¹⁵⁰. Le matériau a d'autant plus le temps de réticuler que l'expérience dure longtemps du fait de la faible vitesse de chauffe.

Nous avons effectué des balayages en fréquence, de 100 à 0.01 rad/s à déformation constante, à des températures allant de 140 °C à 250 °C afin d'obtenir les modules de conservation G' et de perte G'' . Ces expériences étant assez courtes et sous atmosphère d'azote, la réticulation n'aura pratiquement pas lieu à haute température. Les tracés de G' en fonction de G'' de ces différentes expériences sont superposés sur la figure II.12. La T_{ODT} correspond à la température au-delà de laquelle ces tracés deviennent linéaires et présentent des pentes indépendantes de la température.

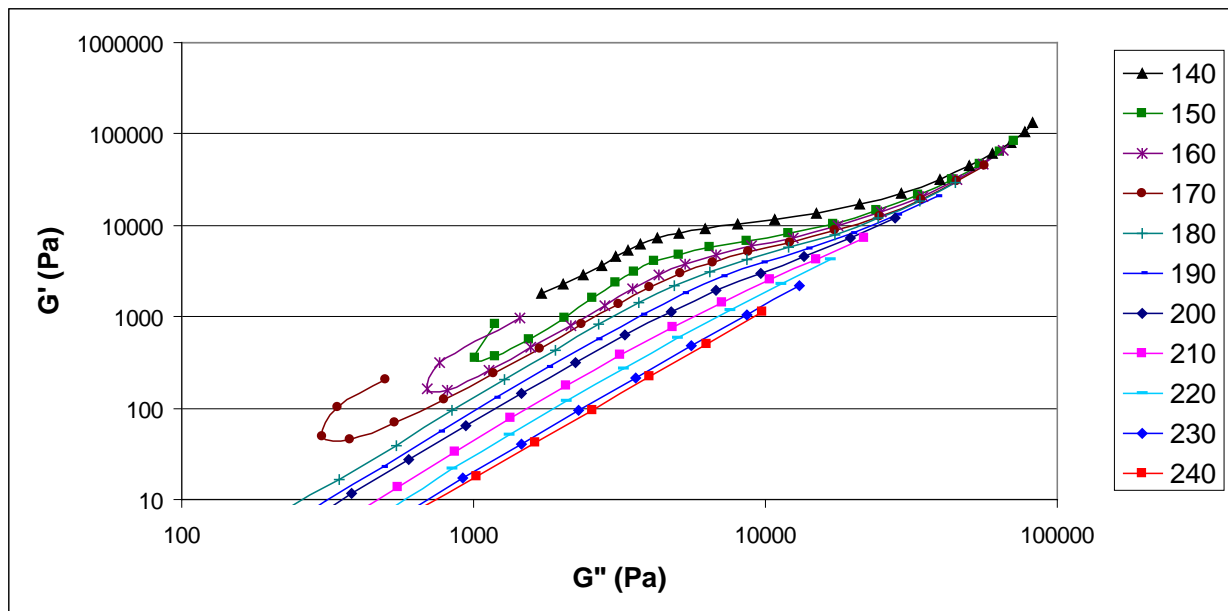


Figure II.12 : Evolution de G' et G'' à différentes températures, les données sont tirées de balayage en fréquences de 100rad/s à 0.01rad/s à déformation constante.

On remarque que les courbes deviennent linéaires à partir de 230 °C. On peut donc en conclure que la ODT se trouve entre 220 °C et 230 °C, ce qui correspond bien à ce qui est observé en SAXS. On voit également que sur les courbes à 150 °C, 160 °C et 170 °C une forme de crochet est présente. Cela correspond, pour un balayage en fréquence, à une remontée de G' et G'' aux basses fréquences, c'est-à-dire correspondant à une longue durée expérimentale. Cela peut-être dû à la transition ordre-ordre se déroulant durant l'expérience et entraînant la particularité qui à déjà été signalée lors du balayage en température.

II.1.3 Conclusion :

Ces différentes méthodes nous ont permis de caractériser le copolymère SIS-17%. C'est un mélange entre un copolymère tribloc ABA et de dibloc AB de masse molaire deux fois moins importante possédant tous deux 18.6 % de styrène en volume. La morphologie initiale du SIS-17% est *HEX*. Il possède une transition ordre-ordre le faisant devenir *BCC* à environ 160 °C. Cette organisation cubique centrée sera perdue au passage de la LDT aux alentours de 185 °C. Enfin le mélange intime des deux phases se produira à environ 225 °C. Pour ce copolymère, nous avons choisi de nous intéresser à l'étude de la morphologie cylindrique dans le fondu. Nous connaissons donc la gamme de températures qui nous est permise : 90 °C < gamme de température < 160 °C. En effet il faut se trouver au dessus de la température de transition vitreuse des deux blocs et en dessous de la T_{OOT} du matériau.

II.2 Caractérisation du SIS-14% :

Le SIS-14% est également commercialisé par Sigma-Aldrich® sous la référence 432393. Son numéro CAS est le 25038-32-8. Le même lot sera utilisé tout au long de l'étude.

II.2.1 Caractérisation moléculaire :

L'appareil utilisé est un BRUKER Advance-II 250 MHz équipé d'une sonde QNP 5 mm. 20 mg du copolymère en granulé sont mis en solution dans 0.6 ml de tétrahydrofurane (THF) deutéré. La figure II.13 représente le spectre obtenu après 64 scans à 25 °C.

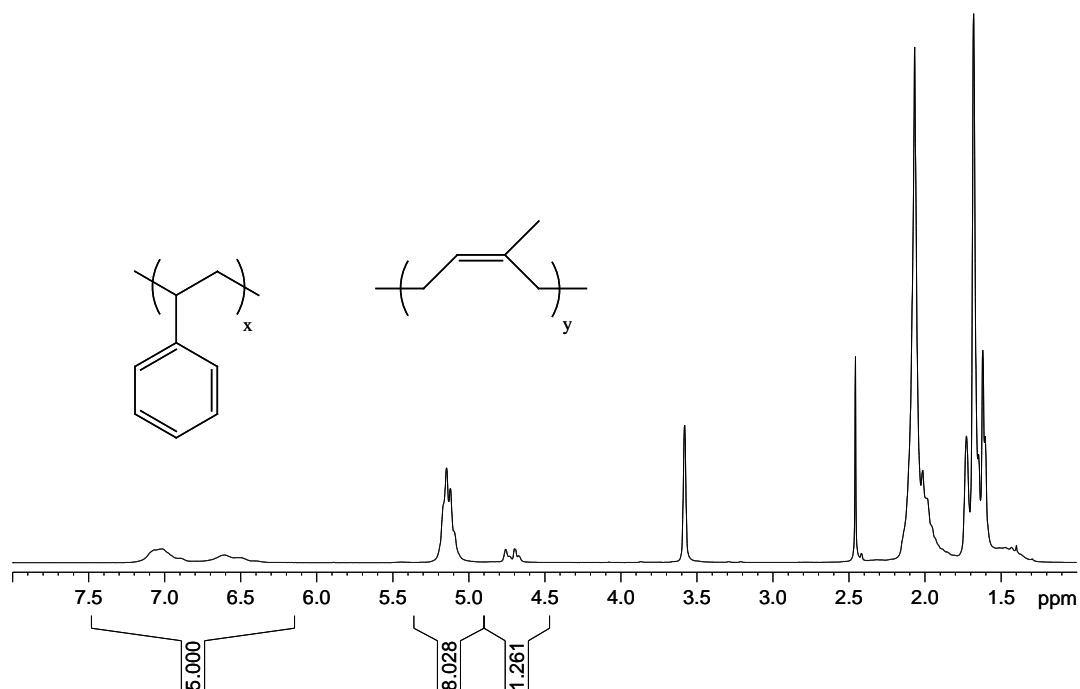


Figure II.13 : Spectre RMN du SIS-14%.

La méthode d'analyse RMN est la même que précédemment. Chaque terme de l'équation II.1 est connu. Le pourcentage molaire de styrène déterminé est de 11.55 %, ce qui correspond à un pourcentage massique de 16.85 % et un pourcentage volumique de 14.95 %.

Grâce à la RMN nous avons pu déterminer un pourcentage massique en styrène, pour le copolymère SIS-14%, de 16.85 %. Cette valeur est légèrement supérieure à celle annoncée. La morphologie devrait être à la limite entre le *BCC* et le *HEX*. Nous pouvons également voir que la polymérisation a donné lieu à une grande majorité d'enchaînement (1,4), moins de 6 % de (3,4) étant détecté et aucun (1,2). Nous n'avons pas déterminé le ratio cis/trans.

Une expérience SEC a été menée. L'appareillage et les conditions sont identiques à celles utilisées pour le SIS-17%. La Figure II.14 montre les résultats obtenus.

On retrouve deux pics d'élution. La première population présente une M_n de $1.771 \times 10^5 \text{ g/mol}^{-1}$ et un I_p de 1.007. La seconde population présente une M_n de $9.671 \times 10^4 \text{ g/mol}^{-1}$ et un I_p de 1.013. Encore une fois, la masse molaire de la première population est environ égale à deux fois celle de la seconde (5 % d'incertitude sur les valeurs). Nous émettons donc les mêmes hypothèses que pour le SIS-17%. Ce copolymère est un mélange de 75 % de triblocs SIS et 25 % de diblocs SI possédant tous deux le même ratio S/I.

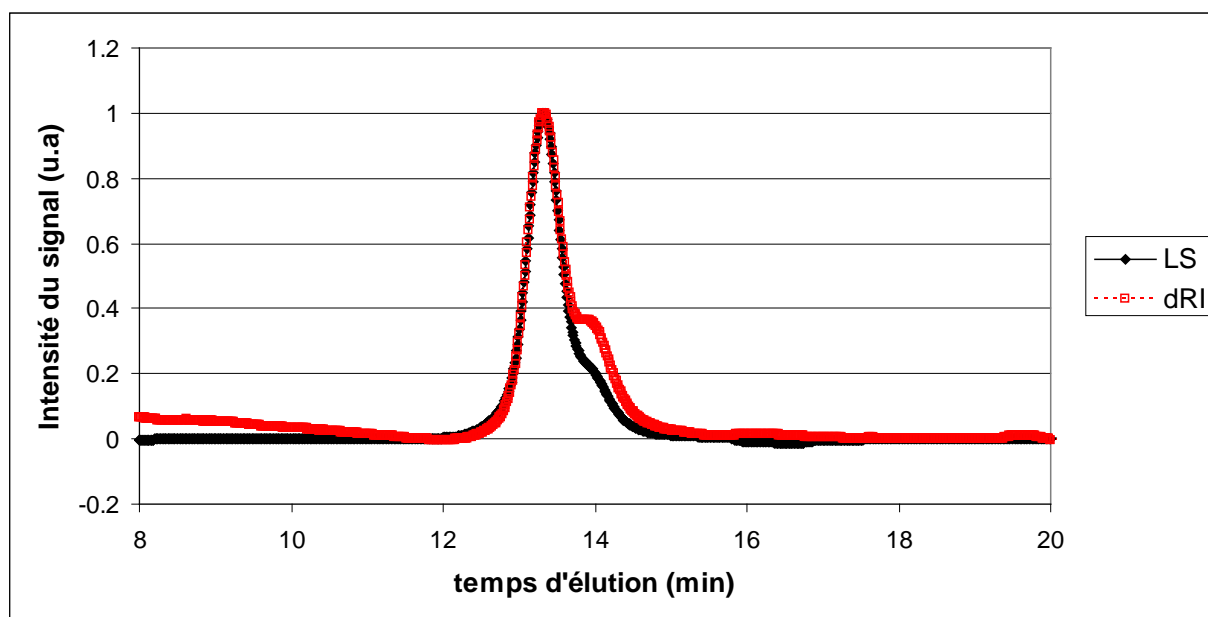


Figure II.14 : Pic d'élutions obtenus en SEC par diffusion de lumière et réfractométrie pour le SIS-14%.

Un cliché TEM (Figure II.15) est effectué sur le granulé de SIS-14%. Les conditions de coupe et d'observation sont les mêmes que pour le SIS-17%.

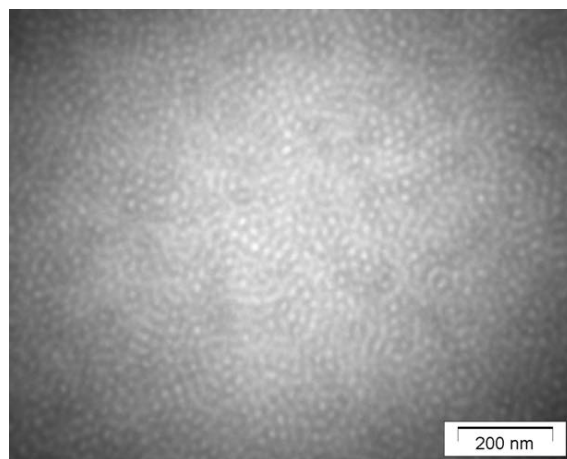


Figure II.15 : Cliché TEM du SIS-14%.

La morphologie du SIS-14% à l'état initial semble être cylindrique. Les cylindres sont très désordonnés et il est difficile de discerner ses grains.

II.2.2 Températures de transitions :

La température de transition vitreuse du bloc styrène est déterminée de la même manière que pour le SIS-17%. La T_g du bloc styrène du SIS-14% obtenu par DSC est de 87 °C.

La figure II.16 montre l'évolution de l'inverse de l'intensité maximale détectée en SAXS en fonction de l'inverse de la température. Ce graphique est obtenu de la même manière que pour le SIS-17%.

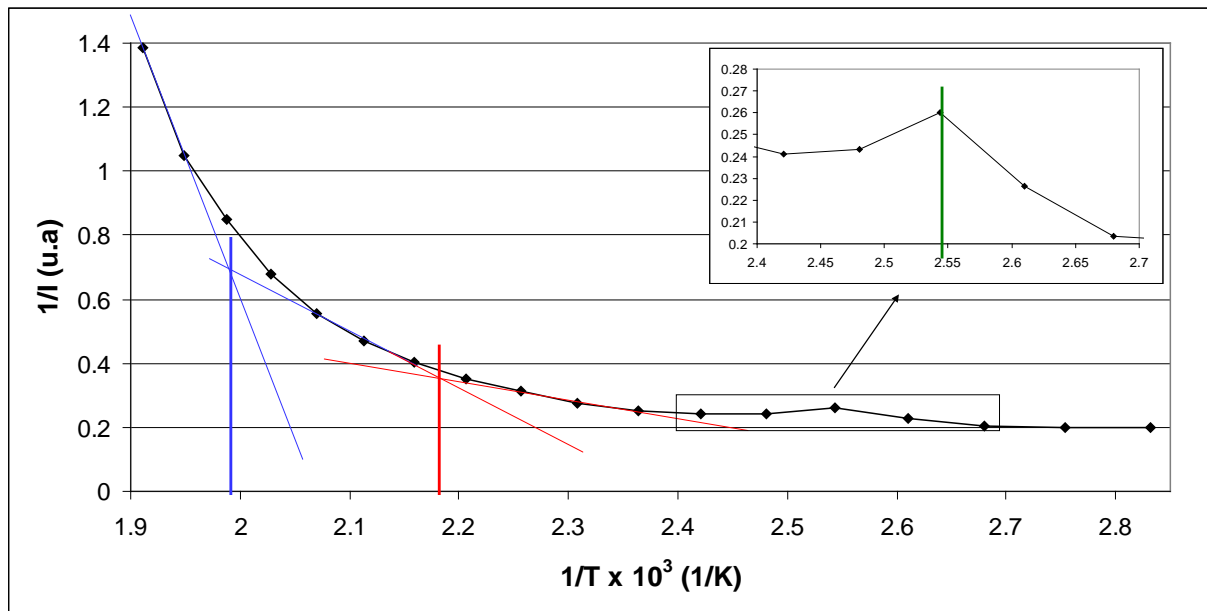


Figure II.16 : Inverse de l'intensité maximum obtenue en SAXS en fonction de l'inverse de la température pour le SIS-14%

Les températures caractéristiques sont déterminées en analysant les différents phénomènes visibles. A 120 °C (en vert sur la Figure II.16), on remarque un « pic » caractéristique d'une transition ordre-ordre ¹⁵¹. Au vu du pourcentage volumique calculé en RMN et de la littérature, cette transition est le passage d'une morphologie *HEX* à une morphologie *BCC*. Bien que peu marquée, une première rupture de pente apparaît (en rouge) à une température de 187 °C que nous assimilons à la T_{LDT} . La seconde rupture aux alentours de 230 °C caractérise, quant à elle, la T_{ODT} .

Afin de confirmer les températures de transitions du copolymère SIS-14% obtenus par SAXS, une étude rhéologique similaire à celle effectuée pour le SIS-17% a également été réalisée.

La figure II.17 montre un balayage en température de 100 °C à 240 °C à 1°C/min à une fréquence de 0.1 rad/s et une déformation imposée de 10 %. La T_g du PS étant de 87 °C, toute l'expérience se déroule à l'état caoutchoutique. Nous pouvons d'ailleurs voir que G'' est supérieur à G' . On remarque une chute brutale de G' à partir de 186 °C. Cette chute du module de conservation est attribuée au passage de T_{LDT} du matériau.

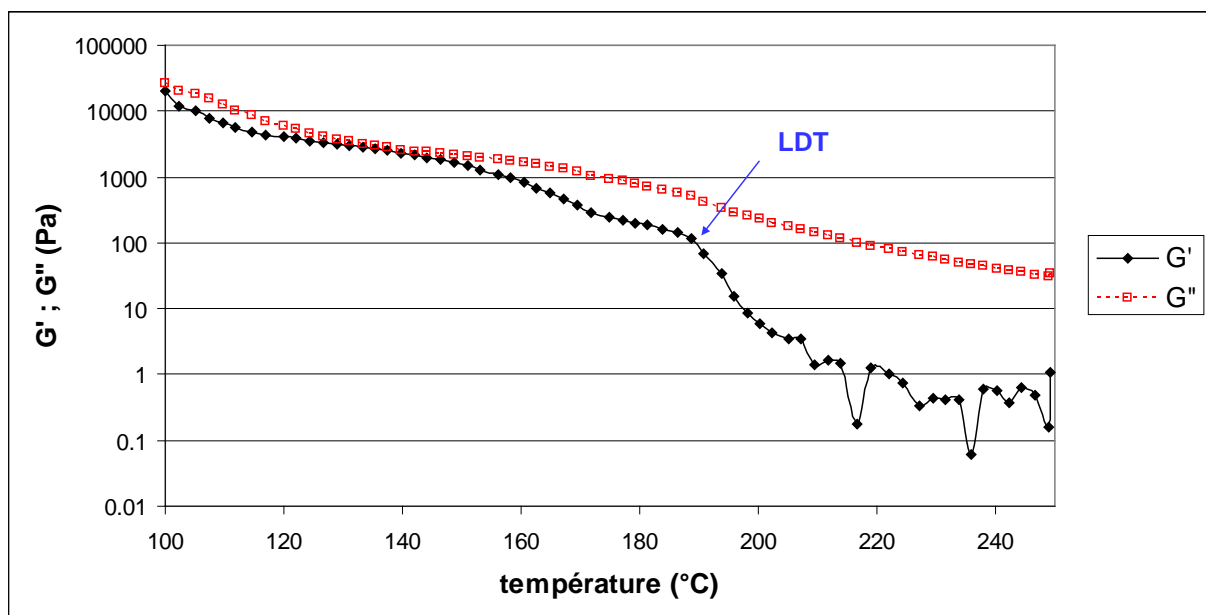


Figure II.17 : Evolution de G' ; G'' du SIS-14% soumis à un balayage en température à 1°C/min ; 0.1rad/s ; 10% déformation.

Pour avoir accès à la T_{ODT} du SIS-17% nous utilisons la superposition de $G' = f(G'')$ à différentes températures. La figure II.18 montre les résultats obtenus. Dans le cas du SIS-14% la T_{ODT} est de 230 °C.

Les valeurs trouvées pour les transitions caractéristiques sont similaires en rhéologie et en SAXS.

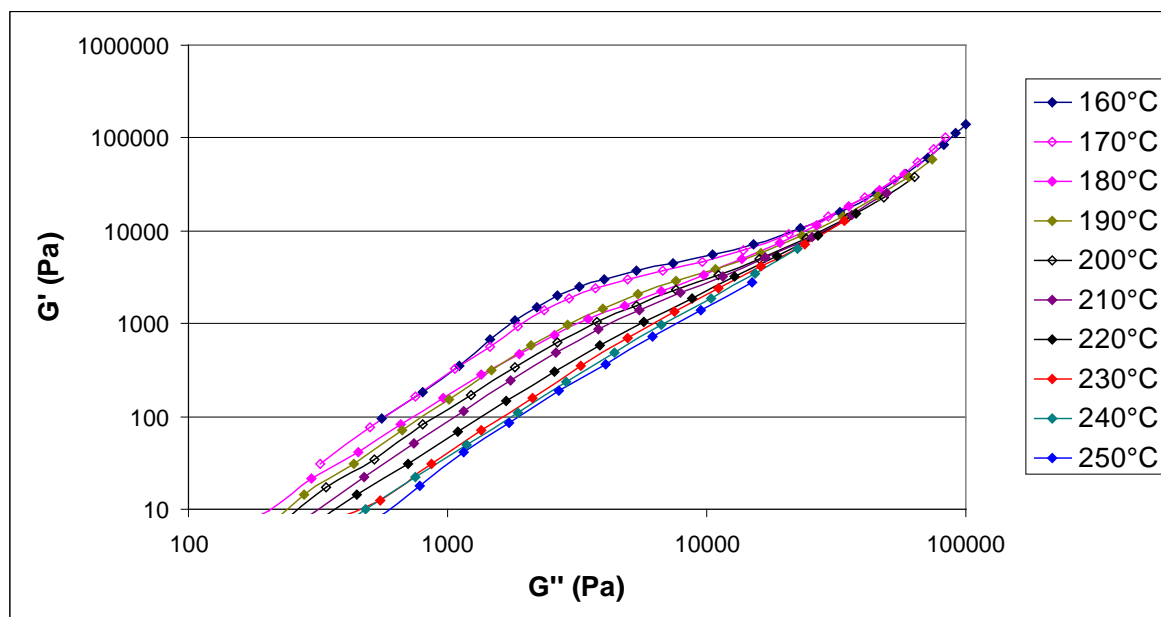


Figure II.18 : Tracé de G' en fonction de G'' à différentes températures pour le SIS-14%.

II.2.3 Conclusion :

Le SIS-14% est, au final, assez similaire au SIS-17%. C'est un mélange de tribloc, majoritaire, et de dibloc possédant un rapport S/I identique. Il possède une morphologie initiale *HEX*. Ce copolymère va cependant transiter vers une morphologie *BCC* à une température relativement faible de 120 °C. Sa T_{LDT} a été détecté à environ 185 °C et sa T_{ODT} à 230 °C. Au vu de ces résultats, nous avons choisi d'étudier le comportement de ce copolymère aux alentours de la transition ordre-ordre.

II.3 SIS-22% :

Le SIS contenant 22 % de styrène en poids est également commercialisé par Sigma-Aldrich® sous la référence 432415. Son numéro CAS est le 25038-32-8

II.3.1 Caractérisation moléculaire :

La figure II.19 montre le spectre RMN ^1H obtenu pour le SIS-22%, suivant la même procédure que pour le SIS-17%.

L'équation II.1 est utilisée, seules les aires sous les pics diffèrent du cas du SIS-17%. Le pourcentage molaire déterminé est de 19.3 %. Les pourcentages massiques et volumiques sont respectivement : 27 % et 24.4 %.

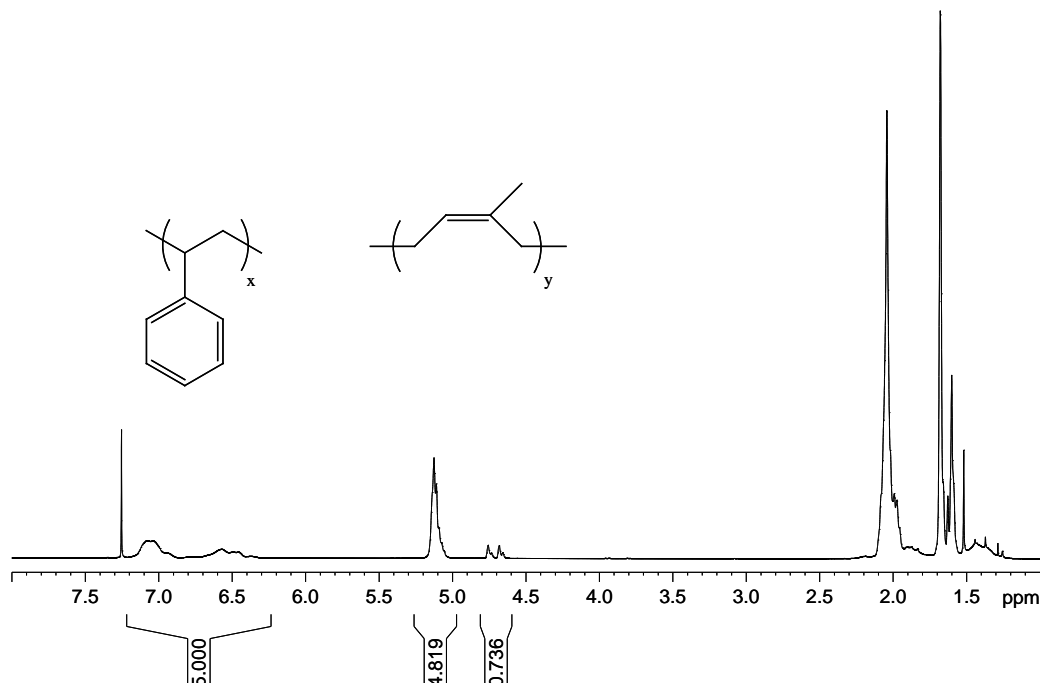


Figure II.19 : Spectre RMN du SIS-22%.

On trouve une valeur de 27 % de styrène en masse, ce qui est bien supérieur à la valeur annoncée par le fournisseur, cependant le copolymère se trouve dans la large zone du diagramme de phase de la morphologie *HEX*. Grâce au spectre RMN nous pouvons conclure que la polymérisation a donné lieu à une grande majorité d'enchaînement (1,4), moins de 6 % de (3,4) étant détecté et aucun (1,2).

Une expérience de chromatographie d'exclusion stérique a été effectuée selon la même méthode que pour les autres copolymères. La figure II.20 montre le résultat obtenu.

Un seul pic est présent sur ce graphique. Néanmoins, il présente un léger épaulement qui peut-être expliqué là aussi par une présence de diblocs résiduels que nous ne pouvons cependant pas quantifier précisément.

La masse molaire moyenne en nombre M_n est de 1.8×10^5 g/mol avec un indice de polymolécularité très faible ($I_p = 1.045$) caractéristique d'une polymérisation ionique. Ce copolymère est donc bien défini.

Ces résultats sont compatibles avec une morphologie initiale *HEX*.

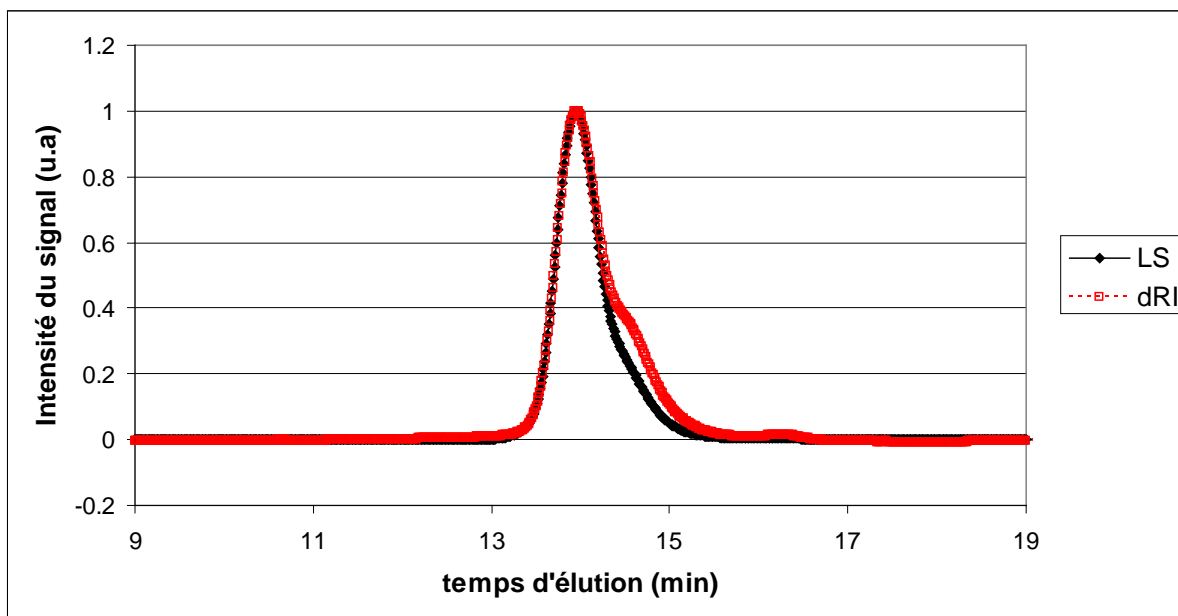


Figure II.20 : Pic d'élutions obtenus en SEC par diffusion de lumière et réfractométrie pour le SIS-22%.

II.3.2 Températures de transitions :

La température de transition vitreuse est déterminée de la même manière que pour les autres SIS. La T_g du bloc styrène du SIS-22% obtenu par DSC est de 88 °C.

Les résultats obtenus à partir des expériences de SAXS en chauffant sont montrés sur la Figure II.21. On observe un pic dont le maximum est situé à 200 °C (matérialisé en rouge). Il semble donc qu'un phénomène se produise à cette température. Au vu de son allure, une transition ordre-ordre est envisageable.

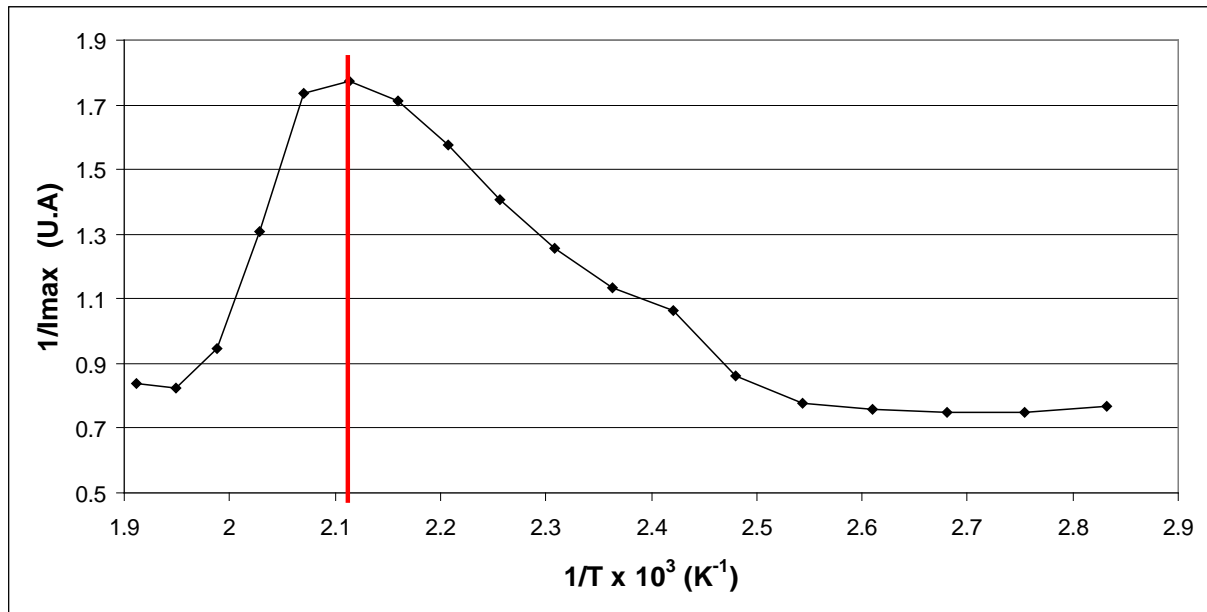


Figure II.21 : Evolution de l'inverse de l'intensité maximale déterminée en SAXS en fonction de l'inverse de la température.

En complément nous avons analysé la position des pics présents sur les graphiques représentant l'intensité en fonction du vecteur de diffusion q pour chaque température (ces graphiques ne sont pas représentés ici). Pour toutes les températures, 3 pics sont observés à q^* ; $\sqrt{3}q^*$ et $\sqrt{4}q^*$. Ces trois pics peuvent être caractéristiques d'une morphologie *HEX*. Cette expérience ne donne malheureusement pas d'information supplémentaire quant à la nature de la transition présente aux alentours de 200 °C.

A 80 °C, l'échantillon n'est pas isotrope comme l'indique le cliché montré sur la Figure II.22. En effet, à q^* , des maximums d'intensités sont présents le long du cercle azimutal. L'intensité est moyennée sur une plage de q autour de q^* puis est portée en fonction de l'angle azimutal sur la Figure II.23. $q^* = 1.88 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une distance de répétition de 33 nm.



Figure II.22 : Cliché SAXS du SIS-22% à 80 °C, mis en forme sous presse.

A 80°C (Figure II.23) on voit deux pics d'intensités à environ $\chi = 0^\circ$ et $\chi = 180^\circ$. La morphologie initiale étant *HEX*, on en déduit une orientation des cylindres.

Cet alignement initial est certainement le fait de la mise en œuvre de l'échantillon à 190 °C à l'aide de la presse. En effet, si l'on se réfère à la Figure II.21, le matériau n'a passé aucune transition à cette température. La contrainte mécanique est donc apparemment suffisante pour créer une légère orientation des cylindres.

Sur la Figure II.23, jusqu'à 140 °C peu de changements sont observés.

A partir de 150 °C et jusqu'à 200 °C on observe une diminution de l'intensité et un déplacement des deux pics, l'échantillon se réoriente donc par simple effet de température.

A partir de 200 °C deux nouveaux pics apparaissent en plus des deux précédents et leurs intensités augmentent avec la température. Cette température correspond à celle du phénomène observé Figure II.21 qui pourrait être une transition ordre-ordre. La présence de 4 pics est compatible avec l'apparition d'une morphologie de type sphérique bien qu'un arrangement *BCC* ne soit pas clairement mis en évidence. De plus, les trois SIS possèdent une masse molaire identique, donc, si on se réfère au diagramme de phase Figure I.14, un χ_N équivalent. L'augmentation de la fraction volumique en styrène engendre ainsi une augmentation de la température de transition ordre-ordre. Cette augmentation de la T_{OOT} est observée du SIS-14% (environ 120 °C) au SIS-17% (environ 165 °C). La température de 200 °C supputée pour le SIS-22% est compatible avec cette observation.

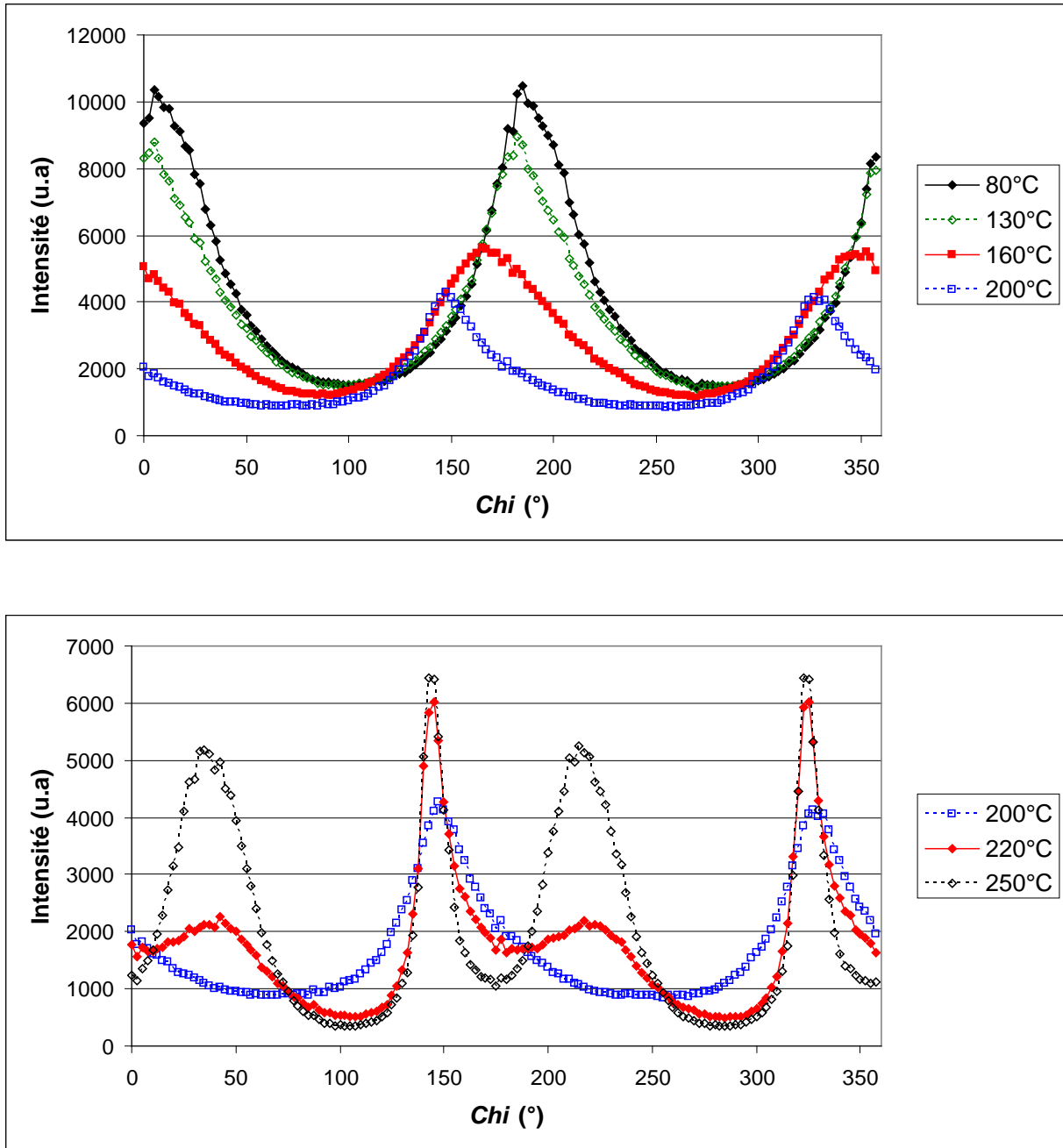


Figure II.23 : Evolution de l'Intensité moyennée entre $1.3 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$ et $2.6 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$ en fonction de l'angle azimutal (Chi), à différentes températures.

L'évolution du profil rhéologique du matériau a également été suivie grâce à un balayage en température à vitesse de chauffe, déformation et fréquence constantes. La figure II.24 montre le résultat obtenu.

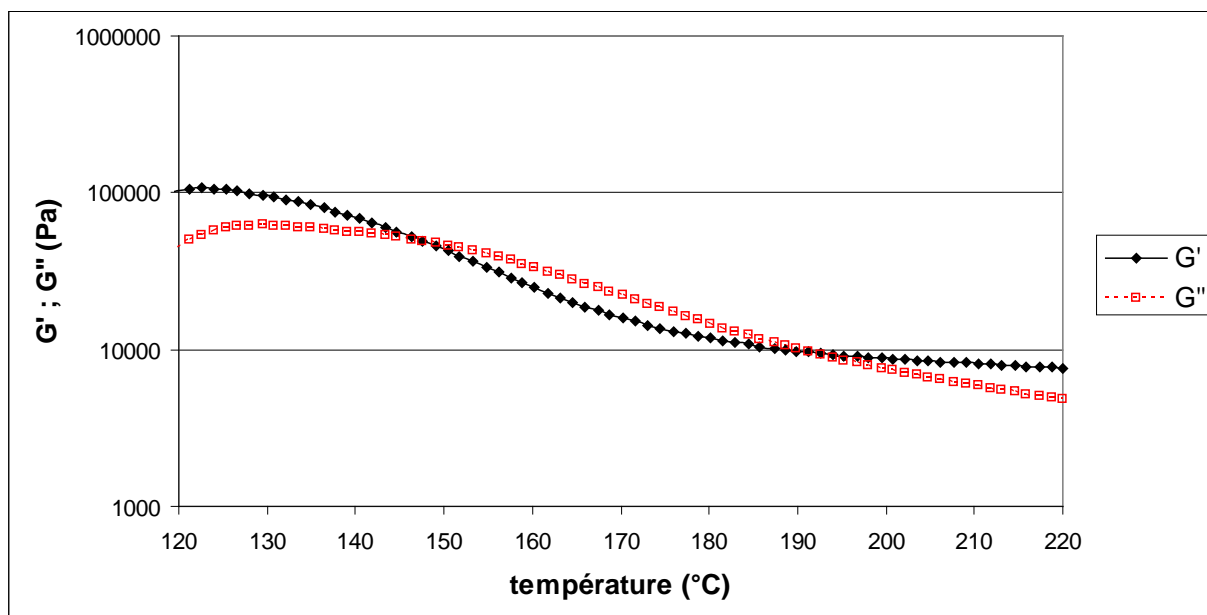


Figure II.24 : Evolution de G' et G'' du SIS-22% durant une montée en température à 3 °C/min ; 5 % de déformation et 0.5 rad/s.

Un croisement entre G' et G'' apparaît à environ 147 °C. G'' devient supérieur à G' . Ce phénomène est en bonne corrélation avec la réorganisation observée à partir de 150 °C en SAXS.

A 193 °C on observe un croisement de G' et G'' ce qui pourrait correspondre au passage de la T_{OOT} . En effet, le même phénomène a été observé lors de l'expérience sur la Figure II.11 effectuée pour le SIS-17%.

II.3.3 Conclusion :

Ce copolymère de morphologie initiale *HEX* possède une M_n proche des deux autres SIS ainsi qu'un *IP* faible. Entre 150 °C et 200 °C le matériau semble présenter une mobilité suffisante pour l'organisation de sa morphologie. Nous émettons l'hypothèse que la T_{OOT} du matériau est de 200 °C. Cette transition devrait voir la création d'une morphologie sphérique. Cependant le passage de cette température ne semble pas suffisant pour effacer totalement l'orientation donnée par la mise en œuvre des échantillons. En considérant une préparation contrôlée de ceux-ci, l'état initial sera toujours le même bien que déjà orienté. Nous avons donc choisi d'étudier la possible orientation macroscopique de ce matériau sous cisaillement.

II.4 Caractérisation du M52N :

Le M52N est un copolymère tribloc P(MMA-*co*-DMA)-*b*-PBA-*b*-P(MMA *co*-DMA) fourni par la société Arkema® sous l'appellation NANOSTRENGHT® M52N NP.

II.4.1 Caractérisation moléculaire :

Une expérience SEC en solvant tétrahydrofurane (THF) a permis de déterminer une M_n de 37250 g/mol et un I_p de 1.25. Un seul pic est observé sur le chromatogramme (non montré ici).

Une expérience RMN a été réalisée en solvant THF deutéré à l'aide de l'appareil Advance-II 250 MHz équipé d'une sonde QNP 5 mm. Elle a permis la détermination des pourcentages en chaque constituant du copolymère présenté dans le tableau V.1.

	% molaire	% massique	% volumique
MMA	44.2	50.4	48.7
DMA	10.4	9.2	8.7
BA	45.4	40.4	42.6

Tableau V.1 : Quantité de chaque constituant du M52N exprimé en molaire, massique et volumique.

Le bloc PABu correspond donc à 42.6 vol% du matériau tandis que le bloc P(MMA-*co*-DMA) correspond à 57.4 vol%.

Au vu de ces informations, le matériau devrait présenter une morphologie de type *LAM* à l'état initial.

Un cliché TEM d'une coupe du matériau mis en forme sous presse à 200 °C est montré Figure II.25. Les coupes ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un couteau diamant oscillant.

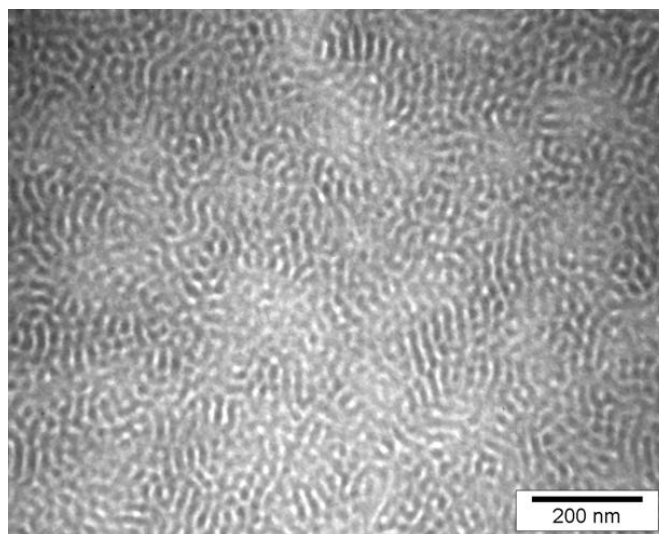


Figure II.25 : Cliché TEM du M52N.

On remarque une forte désorganisation du matériau. On ne distingue que quelques grains correspondant bien à une morphologie lamellaire.

La Figure II.26 montre un cliché SAXS effectué à 90 °C. Un cercle d'intensité constante est présent à $q^* = 2.73 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, pour une distance de répétition de 23 nm. Le matériau est donc bien isotrope comme montré par le cliché TEM. Aucun autre pic d'intensité n'est présent sur ce cliché ce qui ne permet pas de confirmer la morphologie *LAM* mais montre bien l'absence d'organisation observée sur le cliché TEM.

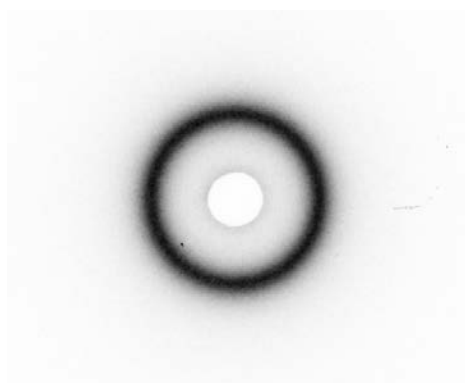


Figure II.26 : Cliché SAXS du M52N à 90 °C.

II.4.2 Températures de transitions :

La DSC a permis de déterminer une température de transition vitreuse du bloc P(MMA-co-DMA) de 83 °C.

La superposition $G' = f(G'')$ est montrée sur la Figure II.27. Un léger changement de comportement est observé à partir de 160 °C. Cela pourrait correspondre au passage de la T_{ODT} du matériau.

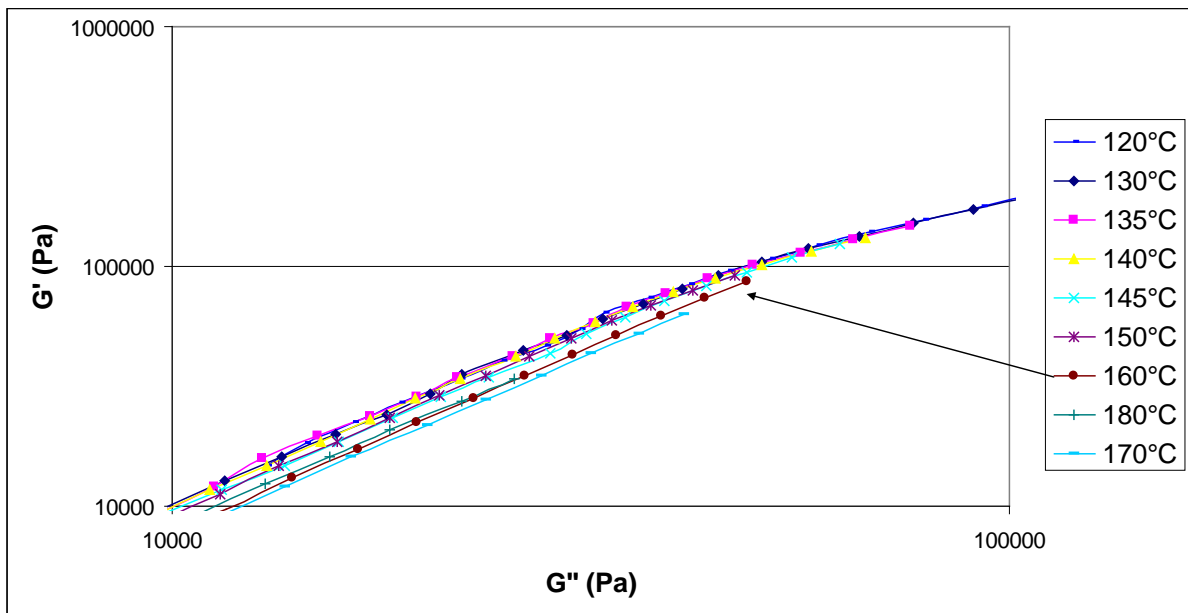


Figure II.27 : G' en fonction de G'' pour le M52N à différentes températures.

II.4.3 Conclusions :

Au vu de ces résultats, nous avons choisi d'étudier le comportement de ce copolymère sous cisaillement dans le but de structurer les lamelles. Il est possible de travailler entre la T_g et la T_{ODT} du matériau, soit à des températures comprises entre 83 °C et environ 160 °C.

Conclusion :

La caractérisation exhaustive des quatre copolymères utilisés lors de cette étude a été détaillée dans ce chapitre.

Le SIS-17%, qui sera le copolymère le plus utilisé dans nos travaux, est un mélange de triblocs SIS et de diblocs SI contenant un ratio S/I identique. Leurs masses molaires respectives engendrent un comportement thermodynamique uniforme de ce mélange. Ce copolymère présente une morphologie initiale *HEX* qui deviendra *BCC* au passage de la T_{OOT} d'environ 160 °C. Une perte d'organisation longue distance (*LDT*) est observée aux alentours de 180 °C. Enfin la T_{ODT} est observée vers 225 °C. Ce matériau sera principalement utilisé dans son domaine *HEX*. Nous étudierons son comportement sous cisaillement afin de caractériser les changements de structures, leurs mécanismes et les cinétiques associées.

Le SIS-14% est également un mélange de diblocs SI et de triblocs SIS. Il présente un comportement thermodynamique globale proche de celui du SIS-17%. Les différences viennent des températures caractéristiques. En effet la T_{OOT} est déterminée à 120 °C. Le comportement de ce copolymère sous cisaillement sera étudié aux alentours de cette température.

Le SIS-22% est, quant à lui, un copolymère purement triclocs de morphologie initiale *HEX*. Les températures de *LDT* et *ODT* ne sont pas accessibles avant la dégradation thermique et le possible passage de la *OOT* à 200 °C ne semble pas suffisant pour obtenir un matériau totalement isotrope. Cependant des mouvements moléculaires par simple élévation de température ont été identifiés à partir de 150 °C, laissant présager la possibilité d'une étude d'orientation ou réorientation sous cisaillement.

Le M52N est un copolymère triblocs acrylique présentant une morphologie initiale *LAM*. La T_{ODT} de ce matériau se trouve aux alentours de 160 °C. Les possibles orientations de lamelles sous cisaillement pourront donc être étudiées entre la T_g du bloc P(MMA-co-DMA) de 83 °C et la T_{ODT} du matériau.

Chapitre III :

Structuration du SIS-17% et étude

de sa cinétique

Introduction :	101
III.1 Suivi général d'une expérience LAOS :	101
III.1.1 Suivi Rhéologique :	101
III.1.1.1 Etude des balayages en fréquence :	102
III.1.1.2 Détermination du temps de structuration :	105
III.1.2 Suivi par microscopie optique à lumière polarisée (POM) :	108
III.1.3 Méthodologie pour le suivi de la structuration du SIS-17% en SAXS :	111
III.1.3.1 Evolution de la structure vers l'orientation optimale :	111
III.1.3.2 Etude cinétique de la structuration :	115
III.1.4 Etude du passage de la OOT :	119
III.2 Influence de la température appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	124
III.2.1 Influence de la température de traitement sur la cinétique de structuration du SIS-17% :	124
III.2.2 Influence de la température sur la structure finale :	130
III.3 Influence de l'amplitude de déformation appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	132
III.3.1 Influence de la déformation sur la cinétique de structuration :	132
III.3.2 Influence de la déformation sur la structure finale :	141
III.4 Influence de la fréquence appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :	145
III.4.1 Influence de la fréquence sur la cinétique de structuration :	145
III.4.2 Influence de la fréquence sur la structure finale :	149
III.5 Autres méthodes thermomécaniques permettant la structuration du SIS-17% :	151
III.5.1 Structuration pas Short-Time-Shear (STS) :	151
III.5.2 Structuration par Impulsion :	154
Conclusions :	157

Introduction :

Cette partie de notre étude va être consacrée au comportement sous cisaillement du SIS-17%. Les changements nano-structuraux induits par l'application de cette contrainte extérieure contrôlée, ainsi que leurs cinétiques associées, vont être étudiés par trois différentes techniques : la rhéologie, la microscopie optique et le rheo-SAXS. Le cisaillement oscillatoire de forte amplitude (Large-Amplitude-oscillatory-Shear « *LAOS* ») sera principalement utilisé. L'influence des trois paramètres thermomécaniques d'un traitement *LAOS* que sont la température, l'amplitude de déformation ainsi que la fréquence de sollicitation, tiendra une place dominante dans cette partie. Le passage de la *OOT* de matériaux structurés sera également abordé. Enfin nous étudierons la structuration par cisaillement de courte durée (Short-Time-Shearing « *STS* ») et discuterons de résultats singuliers obtenus par une méthode que nous nommerons « structuration par impulsion ».

III.1 Suivi général d'une expérience LAOS :

III.1.1 Suivi Rhéologique :

La suite d'expériences généralement menée en rhéologie est constituée de trois étapes :

1. un premier balayage en fréquence afin de caractériser le comportement rhéologique du matériau à l'état initial,
2. un traitement de forte déformation pouvant être un cisaillement oscillatoire de forte amplitude (*LAOS*) ou quelquefois un cisaillement de courte durée (*STS*) afin d'orienter la morphologie par cisaillement simple,
3. un second balayage en fréquence pour déterminer l'effet du traitement mécanique sur la rhéologie du matériau, dans le but d'en tirer des conclusions en termes de modification de nanostructure.

Au vu des résultats obtenus lors de la caractérisation de ce copolymère, la gamme de températures pour laquelle nous espérons pouvoir orienter la morphologie cylindrique

hexagonale initiale est de 90 °C à 160 °C. Pour ce premier exemple, une température de 140 °C est choisie. Deux raisons justifient ce choix : une T_g du polystyrène amplement dépassée pour être certain que les deux domaines soit liquides, et une certaine distance à la T_{OOT} montrant un comportement rhéologique « simple ».

Concernant les conditions de cisaillement, le *LAOS* est ici utilisé. Une déformation de 100 % est appliquée à une fréquence de 1 rad/s. Ces choix sont basés sur des valeurs classiques vues dans la littérature et bien entendu la fréquence est choisie de sorte que le temps entre chaque cycle soit supérieur au temps de relaxation du copolymère. Le temps d'expérience sera de 900 s. Cette expérience sera donc notée : *LAOS*-140 °C ; 100 % ; 1 rad/s ; 900 s.

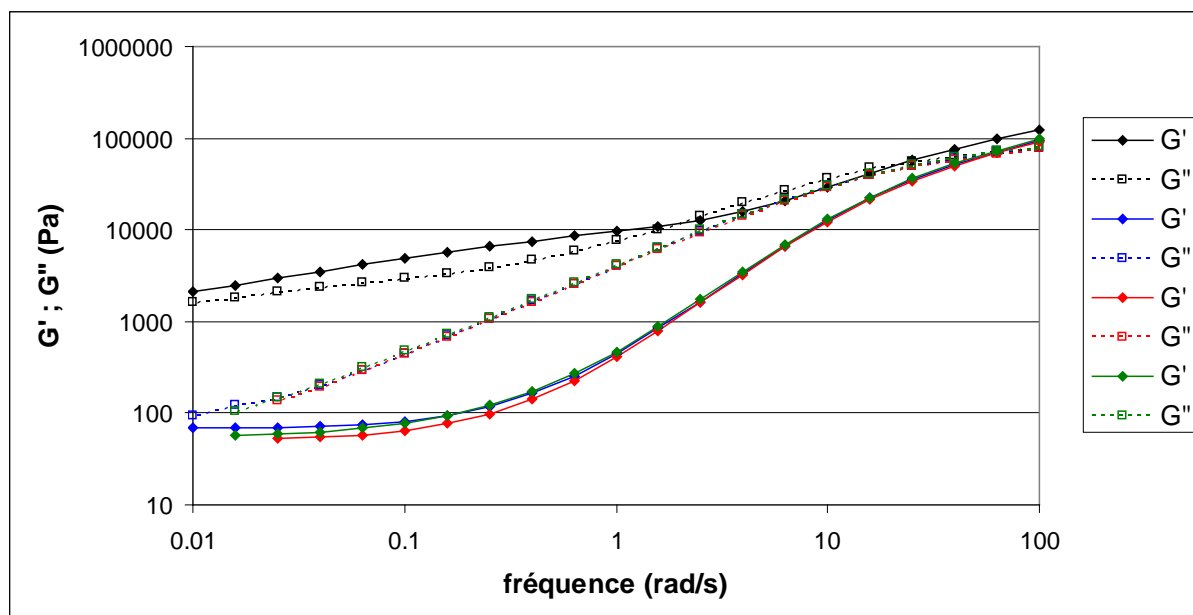
La géométrie cône/plan (Chapitre II) est utilisée tout au long de cette étude.

III.1.1.1 Etude des balayages en fréquence :

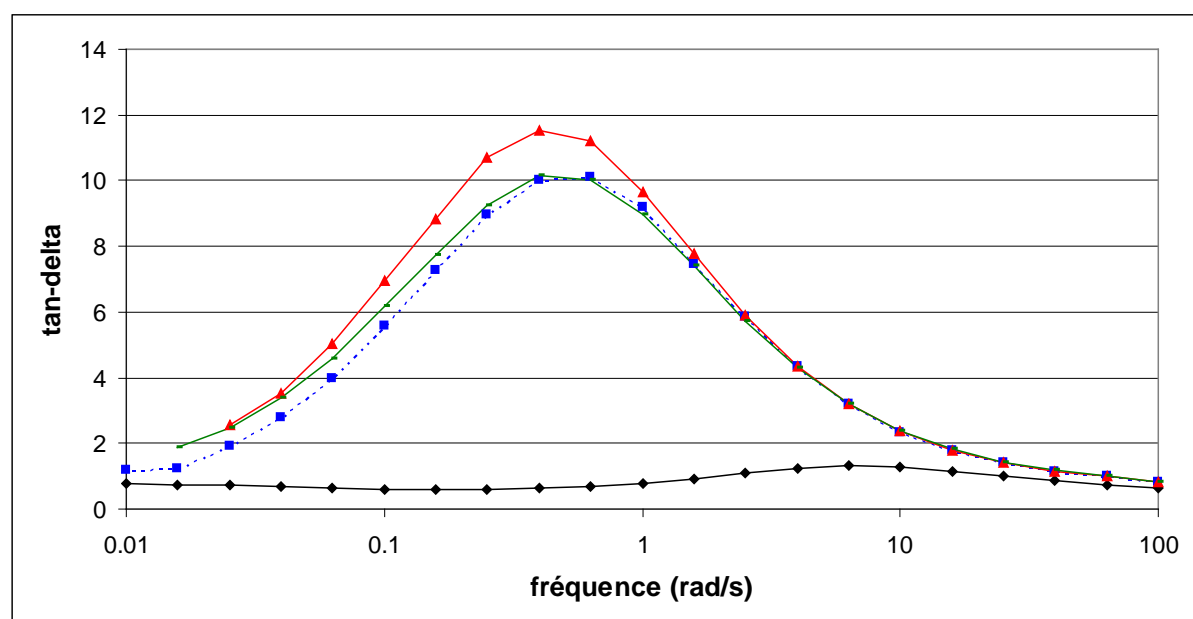
Dans un premier temps regardons l'effet de ce traitement *LAOS* sur le comportement rhéologique du SIS-17% lors d'un balayage en fréquence, de 100 rad/s à 0.01 rad/s, à 5 % de déformation. La figure III.1 montre les balayages en fréquence obtenus avant et après le *LAOS*.

Nous pouvons voir que le traitement *LAOS* modifie le comportement rhéologique du copolymère. Deux grands changements sont visibles : la disparition du croisement entre le module conservation G' et le module de perte G'' aux alentours de 1 rad/s et une chute de plus d'une décade de G' et G'' notamment aux faibles fréquences. Sur les courbes de $\tan\delta$ (qui est le rapport G'/G''), cela se traduit par une amplitude de pic très importante. Il est important de noter que les expériences sont répétables. En effet les courbes de G'' correspondantes aux trois expériences post-*LAOS* sont superposables et on ne remarque qu'une légère différence concernant celles de G' aux basses fréquences.

Le but du *LAOS* est d'orienter macroscopiquement les cylindres dans la direction de l'écoulement. Bien entendu, ce balayage en fréquence ne permet pas à lui seul de conclure à cet alignement. Cependant cette modification du comportement rhéologique en est une bonne indication.



a)



b)

Figure III.1 : Balayages en fréquence d'un SIS-17% à 140 °C ; 5 % de déformation. En noir à l'état initial. En rouge, bleu et vert après un traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s ; 900 s.
a) modules ; b) tan-delta

Afin de confirmer que le changement de comportement rhéologique correspond bien à une orientation des cylindres, appuyons nous sur des clichés TEM. Un échantillon a donc été préparé à l'aide du rhéomètre grâce à un traitement thermomécanique similaire. Puis l'échantillon, préalablement coupé à froid, est observé en TEM suivant le plan (S_d ; T_d). La Figure III.2 montre les résultats obtenus.

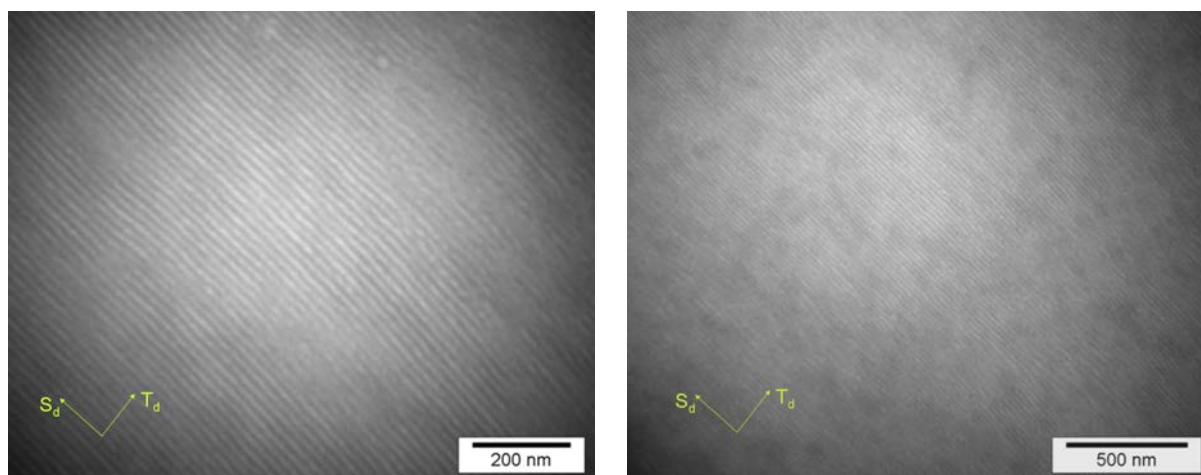


Figure III.2 : Clichés TEM d'un SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 100 % ; 1 rad/s ; 900 s, observation dans le plan (S_d ; T_d), plan de cisaillement.

Dans le chapitre II, nous avons montré que le SIS-17% à l'état initial présente une morphologie cylindrique hexagonale (*HEX*) localement organisée et aléatoirement orientée. Si l'on regarde maintenant les clichés ci-dessus, on remarque une nette orientation des cylindres dans la direction du cisaillement et ce, sur une échelle de plusieurs μm .

Ce résultat montre que ce traitement *LAOS* conduit à une orientation que l'on peut qualifier de macroscopique. Il apparaît donc que les modifications de comportement rhéologique sont bien le fait de l'orientation des cylindres.

Pour expliquer les variations de G' et G'' , considérons la Figure III.3 a). Ce schéma représente l'échantillon dans son état initial, localement organisé mais aléatoirement orienté. On peut, dans cette configuration, apparenter la phase styrène à un réseau percolant. A 140 °C, la phase PS se trouve relativement rigide alors que la phase PI est de faible viscosité. Ainsi le comportement est similaire à celui d'un réseau tridimensionnel. Ce réseau, à la manière de charges percolées dans une matrice polymère, entraîne une stabilisation de G' qui reste supérieur à G'' lorsque la fréquence diminue.

Suite à l'orientation des cylindres par le cisaillement, le polymère se retrouve tel que schématisé Figure III.3 b). Le réseau disparaît et le comportement tend plutôt vers celui d'un matériau rigide (PS) dispersé en série avec une phase liquide (PI), c'est-à-dire celui d'un liquide viscoélastique chargé.

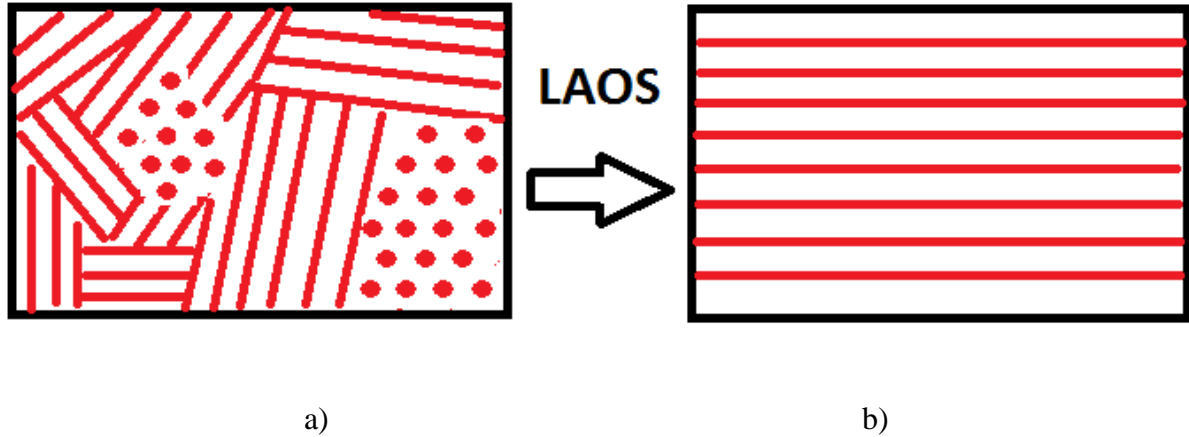


Figure III.3 : Schématisation du copolymère à l'échelle de quelques centaines de nanomètre. En rouge se trouve les domaines riches en styrène et en blanc les domaines riches en isoprène.

a) SIS-17% à l'état initial. b) SIS-17% orienté par un traitement LAOS.

On aboutit ainsi à un comportement proche d'un solide pour le matériau non orienté alors que le matériau orienté adopte un profil rhéologique plus proche d'un liquide qui dans le cas idéal, présenterait un module complexe donné par l'équation III.1.

$$\frac{1}{G^*} = \frac{\varphi_s}{G_s^*} + \frac{1-\varphi_s}{G_I^*} \quad (\text{III.1})$$

Il faut cependant préciser que dans notre cas, ce comportement liquide n'est pas totalement atteint puisque, sur la Figure III.1.a, un sous plateau apparaît nettement aux basses fréquences sur la courbe de G' . Ce sous plateau montre la persistance d'un réseau percolant après le LAOS.

III.1.1.2 Détermination du temps de structuration :

Nous avons vu qu'effectuer un balayage en fréquence après un traitement LAOS nous permet d'observer un changement de comportement rhéologique attestant d'une modification

nanostructurale. Il est également possible d'enregistrer l'évolution du module complexe mesuré durant le *LAOS*. D'ailleurs, bien que les déformations appliquées soient très importantes, hors du domaine linéaire, les mesures de G^* restent valables car nous utilisons une géométrie cône/plan. La Figure III.4 décrit l'évolution de G' et G'' durant les 900 s de sollicitation à 100 % ; 1 rad/s.

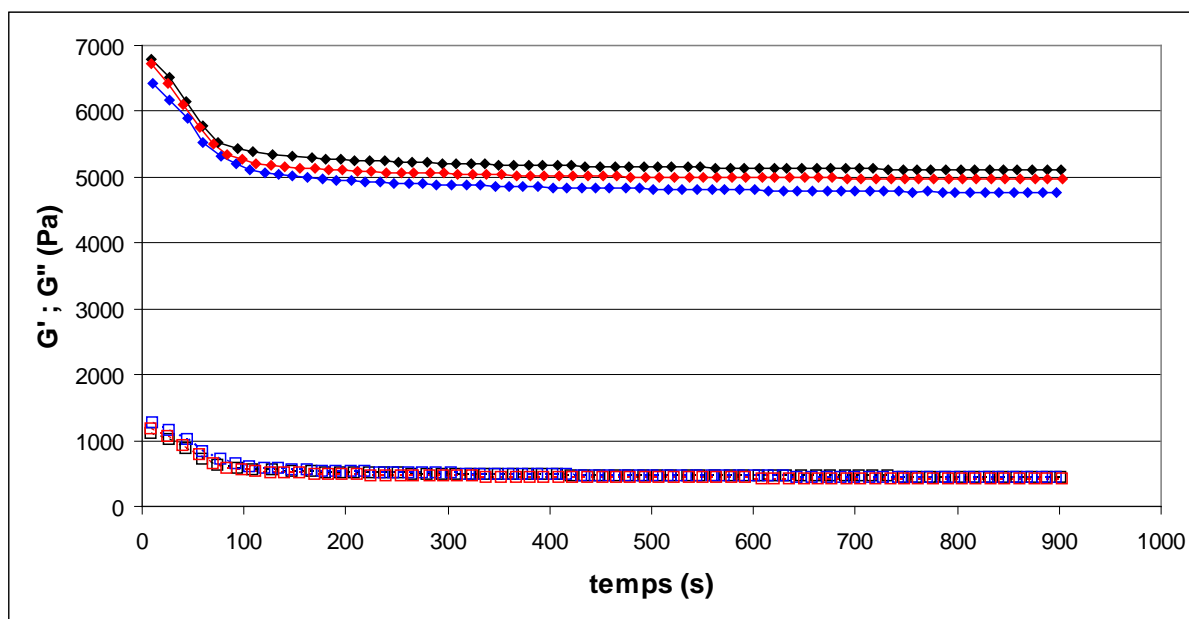


Figure III.4 : Evolution de G' (symboles vides) et G'' (symboles pleins) durant des LAOS à 140 °C ; 100 % de déformation ; 1 rad/s durant 900 s.

Ainsi, on observe une chute de G' et G'' dans les 200 premières secondes, cette chute étant plus importante pour G'' .

Cette baisse des modules est le fait de l'alignement des cylindres dans la direction du cisaillement. Ce résultat est en accord avec les balayages en fréquences effectués durant et après le *LAOS* (Figure III.1).

On remarque également qu'il est possible d'obtenir un temps de structuration. En raison d'une baisse plus marquée pour G'' , nous nous baserons sur l'évolution ce module dans la suite de notre étude. Le temps de structuration est défini comme le temps nécessaire à l'obtention de la structure finale du matériau. Nous verrons par la suite que cette structure peut être variable suivant les conditions de cisaillement utilisées.

Nous évaluerons le temps de structuration grâce à l'intersection de la tangente de plus grande pente et de la tangente finale. Un exemple est montré sur la Figure III.5. Dans cet exemple, le temps de structuration est d'environ 100 s.

Pour cet exemple on remarque également que le maintien du *LAOS* après la fin de structuration ne semble plus affecter les modules. Nous pouvons en conclure que le temps de cisaillement, dans la limite où le temps de structuration est atteint, ne sera pas un paramètre clef de l'étude rhéologique.

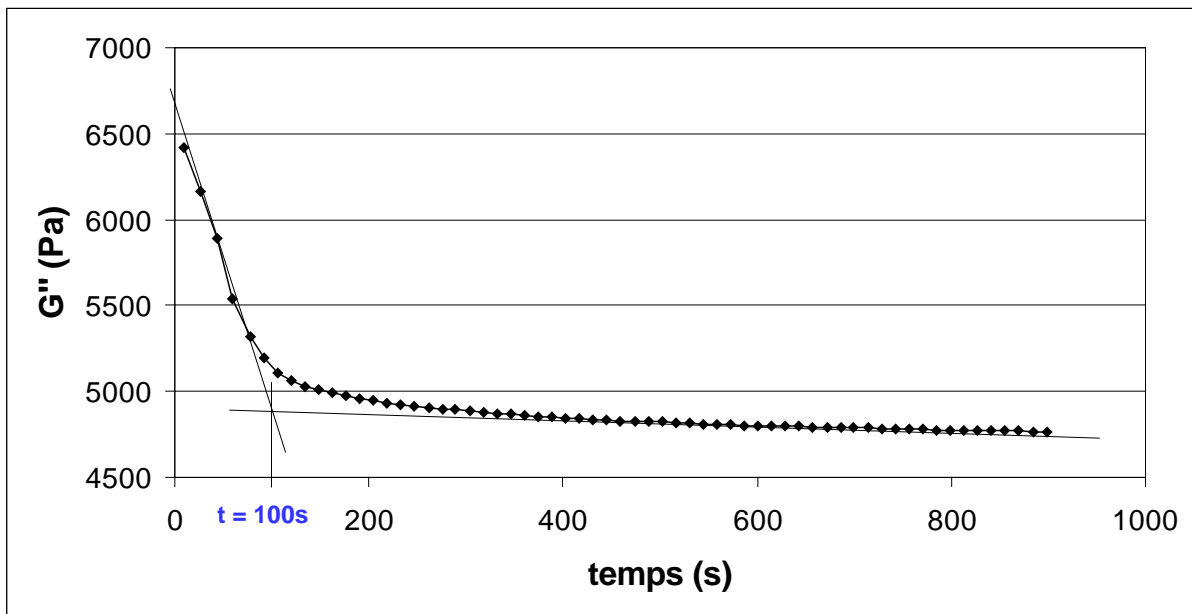


Figure III.5 : Evaluation du temps de structuration du copolymère SIS-17% mesuré en rhéologie.

Par ailleurs, on peut montrer que les structures cylindriques hexagonales orientées macroscopiquement par cisaillement sont stables dans le temps. La Figure III.6 montre des balayages en fréquences obtenus avant traitement *LAOS*, juste après un traitement *LAOS* et enfin, après le *LAOS* suivi d'un maintien à 140 °C pendant 30 minutes. On montre ainsi que les structures cylindriques orientées par le *LAOS* restent stables à 140 °C. On pourra donc facilement conserver cet état dans les échantillons que nous préparerons par la suite en vue d'expériences *post-mortem*.

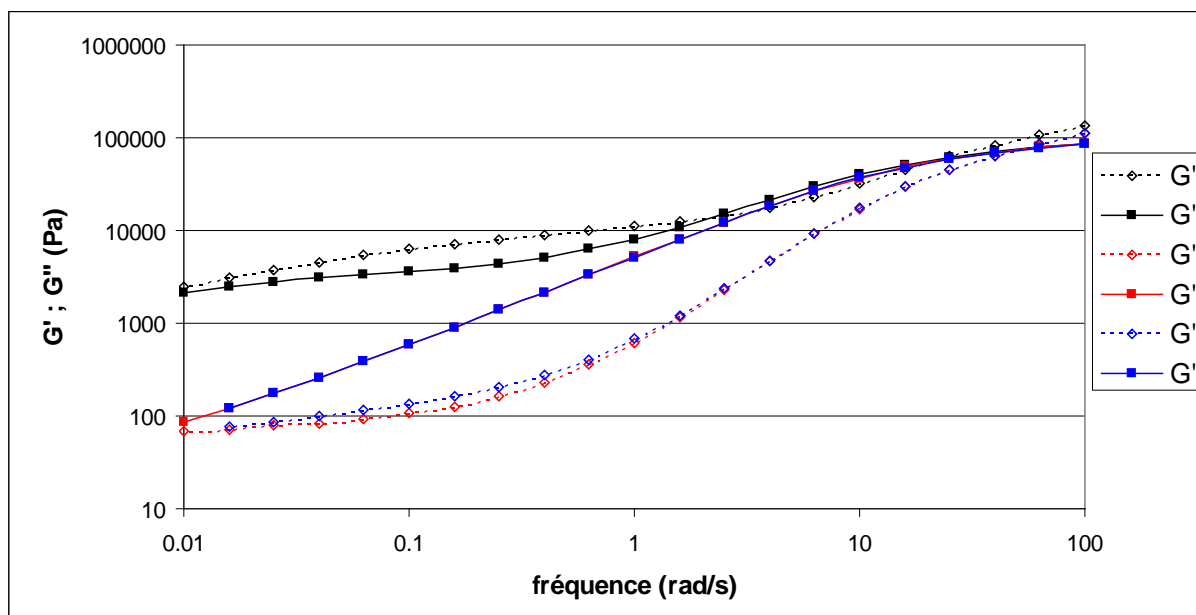


Figure III.6 : Balayage en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, pour un SIS-17%. En noir : à l'état initial. En rouge : après un LAOS 100 % ; 1 rad/s. En Bleu après 30 min d'isotherme post-LAOS.

On remarque que les courbes bleues et rouges tant pour G' que pour G'' sont superposées. Un maintien à 140 °C ne modifiera pas la structure de notre matériau. On en conclut que le SIS-17% est stable dans le temps et donc ne subira pas de réorganisation structurale.

Ce résultat est de bon augure concernant la récupération des échantillons en vue d'expériences *post-mortem*.

III.1.2 Suivi par microscopie optique à lumière polarisée (POM) :

Cette partie va décrire l'utilisation d'une deuxième technique pour suivre le comportement sous cisaillement du SIS-17%. Le dispositif expérimental utilisé est basé sur le couplage d'une platine de cisaillement et d'un microscope optique équipé de polariseur et analyseur croisés (POM). Il faut, de plus, noter que les polariseur et analyseur sont orientés à 45 ° par rapport à la direction de cisaillement. La Figure III.7 montre le schéma du montage que l'on nommera par la suite « rheo-POM ».

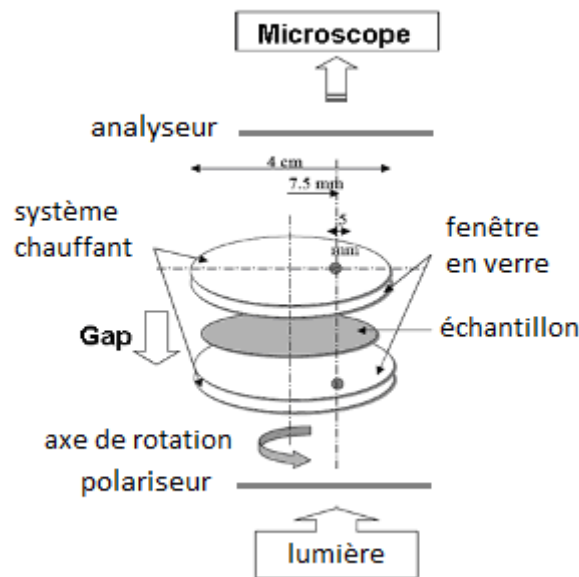
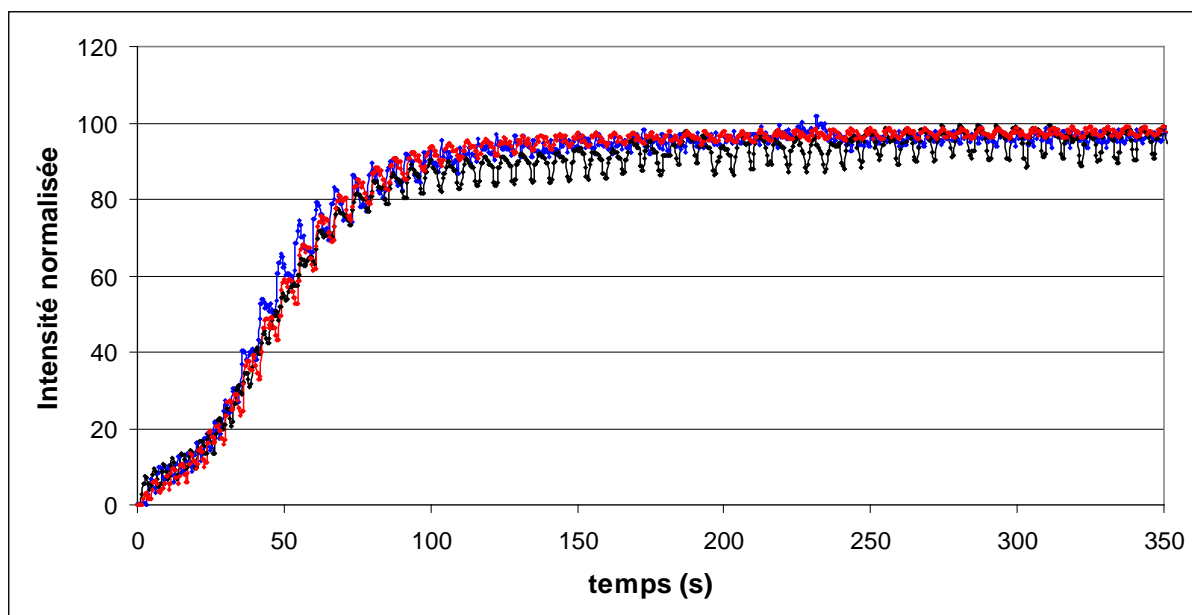


Figure III.7 : Schéma du montage utilisé lors des expériences rheo-POM.

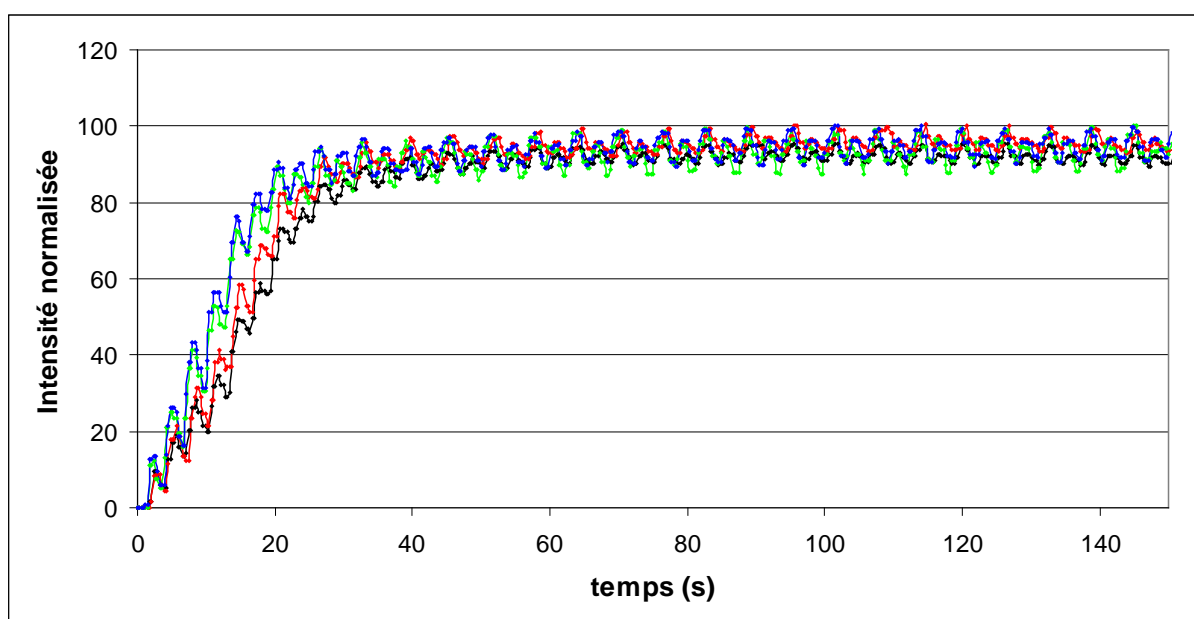
Ce montage permet d'enregistrer l'intensité lumineuse transmise par un échantillon. Cette intensité est liée à la biréfringence du matériau, autrement dit à l'anisotropie qu'il peut présenter. Ainsi l'alignement des cylindres dans la direction du cisaillement est détectable et l'intensité est d'autant plus forte que les cylindres sont bien alignés. Il est donc possible de suivre la cinétique de l'évolution de l'orientation des cylindres, lors d'un traitement thermomécanique appliqué par la platine de cisaillement.

Cette technique permettra de compléter les informations obtenues en rhéologie et en SAXS.

Dans un premier temps, on vérifie la reproductibilité des mesures sur la Figure III.8 qui montre plusieurs essais de *LAOS* dans deux conditions différentes.



a)



b)

Figure III.8 : Etude de la reproductibilité des expériences de microscopie optique. Suivi de l'intensité transmise normalisée durant des LAOS.

a) 145°C ; 200% ; 1rad/s ; 3 essais b) 140°C ; 300% ; 1rad/s ; 4 essais

On remarque une bonne reproductibilité. Il est intéressant de noter que l'intensité mesurée présente des oscillations qui correspondent à la déformation périodique imposée par la platine. Ainsi, en plus de l'anisotropie due à l'alignement global des cylindres, la variation de biréfringence due à l'orientation moléculaire dans le polymère soumis à une contrainte périodique est détectable.

A partir de ces tracés, on peut tirer un temps caractéristique de la structuration. On se basera sur la moitié de la variation d'intensité ($t_{1/2}$)

III.1.3 Méthodologie pour le suivi de la structuration du SIS-17% en SAXS :

Comme expliqué précédemment, pour nos expériences à l'ESRF, nous pouvons adapter la platine de cisaillement sous le faisceau synchrotron. Par ailleurs, sur la ligne D2AM nous pouvons faire une acquisition toutes les 11.5 secondes. Ceci permet de suivre *in-situ* l'évolution de la structure du matériau pendant les traitements thermomécaniques. Néanmoins, avec ce dispositif, le faisceau incident ne peut être que dans la direction normal (N_d) au plan de cisaillement (S_d ; T_d). On obtient ainsi des informations sur la structure obtenue, mais aussi sur la cinétique de structuration.

III.1.3.1 Evolution de la structure vers l'orientation optimale :

Tout d'abord, nous allons étudier un exemple en nous basant sur les résultats précédents. Un LAOS à 145 °C, 100 % de déformation à 1 rad/s entraîne une structuration du SIS-17%. Ces conditions donnent lieu à une cinétique ni trop lente ni trop rapide pour permettre une bonne acquisition des données. De plus, en ce basant sur la rhéologie, ce traitement est censé aboutir à un alignement des cylindres.

La Figure III.9 montre des clichés SAXS obtenus durant une expérience menée avec les conditions thermomécaniques décrites ci-dessus.

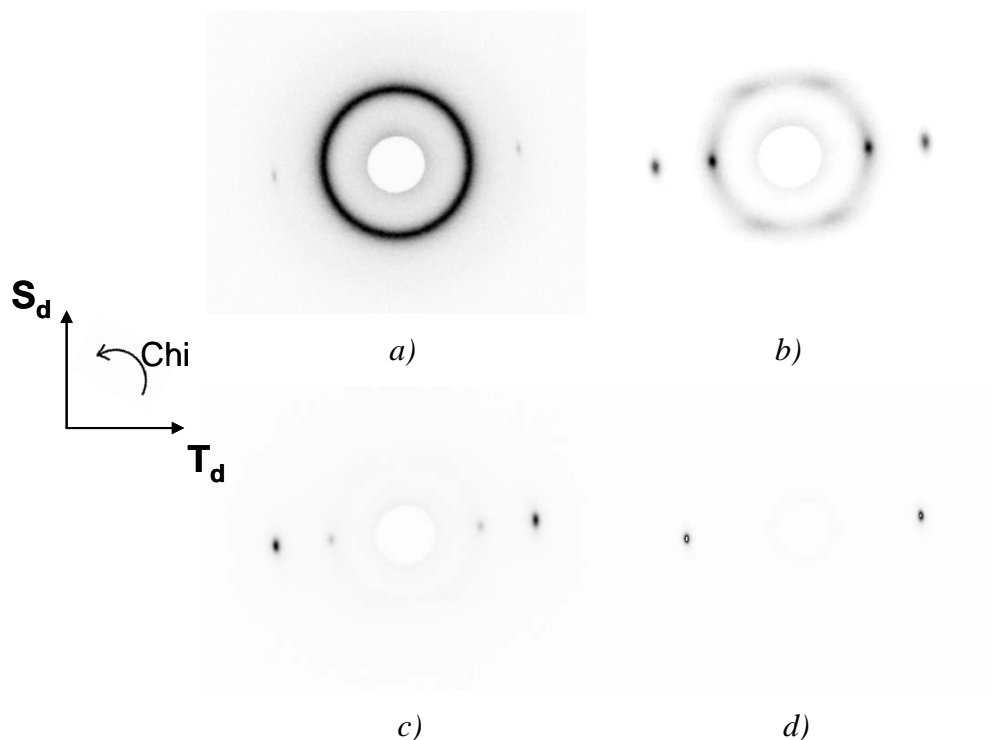


Figure III.9 : Clichés SAXS effectués lors d'un LAOS 145°C ; 100% ; 1rad/s.

a) $t = 0s$; b) $t = 51s$; c) $t = 97s$; d) $t = 269.5s$

A l'état initial (Figure III.9 a), avant le déclenchement du cisaillement, le cliché SAXS nous montre un cercle qui est caractéristique d'un matériau isotrope. L'intensité maximale de ce cercle se trouve à une valeur du vecteur de diffusion $q^* = 2.3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Ce qui correspond à une distance de répétition de 27 nm. On remarque également deux points peu intenses à $Chi = 0^\circ$ et $Chi = 180^\circ$ et $q = \sqrt{3}q^*$. Cette dernière valeur correspond au pic caractéristique de la morphologie *HEX*. Une très légère anisotropie est donc détectée.

Sur le Figure III.9 b) le cliché est pris 51 secondes après le début du LAOS. A $q^* = 2.264 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, on remarque que le cercle s'atténue au profit de deux zones de forte intensité à $Chi = 0^\circ$ et $Chi = 180^\circ$ sur le cercle azimutal. Par la suite, ces zones de fortes intensités seront dénommées « spots ». De plus, 4 spots moins intenses tous les 60° créant ainsi un hexagone (deux points de celui-ci étant confondus avec les deux spots équatoriaux). Les deux spots à $\sqrt{3}q^*$ voient leurs intensités augmenter également. Le développement de l'intensité des spots équatoriaux est caractéristique d'un alignement préférentiel des cylindres dans la direction du cisaillement. La présence d'un hexagone laisse à penser qu'une deuxième petite partie des cylindres est positionnée perpendiculairement au plan de cisaillement et présente un arrangement hexagonal.

A 97 s de LAOS (Figure III.9 c)), le cercle tend à disparaître totalement, toujours au profit des spots équatoriaux. Cependant un autre phénomène prend place : les spots à q^* voient leurs intensités diminuer tandis qu'elle augmente pour les spots à $\sqrt{3}q^*$. Ce phénomène s'amplifie jusqu'à disparition totale du spot à $q = q^*$. Nous interprétons ces évolutions par une orientation de plus en plus marquée du plan (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement ¹¹⁰. La figure III.10 schématise la structure hexagonale et montre les différents plans et distances impliquées.

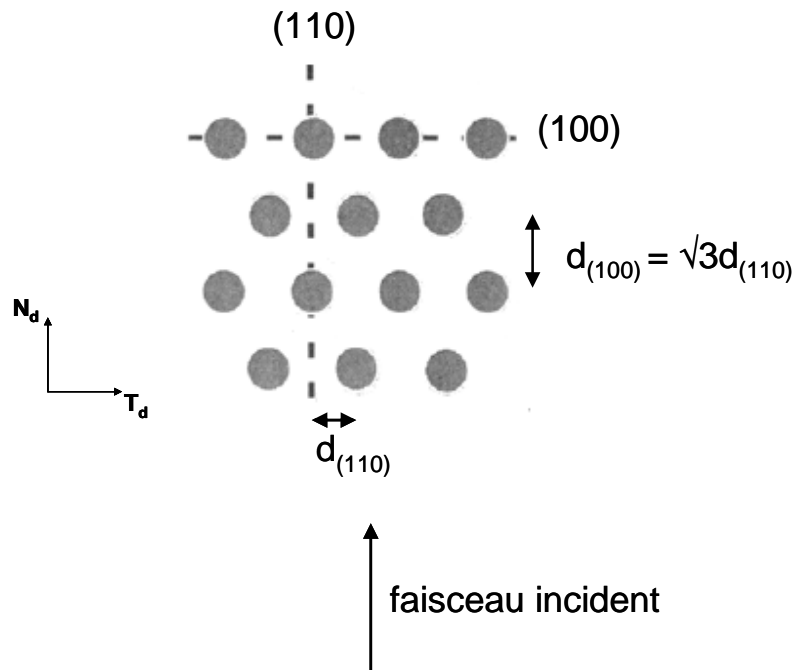


Figure III.10 : Schématisation de la structure hexagonale et présentation des plans et distances caractéristiques.

La distance $d_{(100)}$ est donnée par la relation $d = 2\pi/q^*$. La distance $d_{(100)}$ est égale à $\sqrt{3}d_{(110)}$. Le vecteur de diffusion étant proportionnel à l'inverse d'une distance, on en déduit que $q_{(110)} = \sqrt{3}q_{(100)}$.

Du fait de la forte implication du pic à $q = \sqrt{3}q^*$ dans la compréhension de la structure du copolymère, il sera nommé $q = q_2^*$ dans la suite de notre étude.

Si l'on n'observe qu'un spot à q_2^* cela signifie que seule la distance $d_{(110)}$ est détectée et donc le plan (100) est parallèle au plan de cisaillement. De plus si le LAOS continue, on observe un spot, certes faible mais présent, à une valeur de $q = 2q_2^*$ correspondant au pic de second ordre du plan (110) de l'hexagone. (voir Figure III.11).

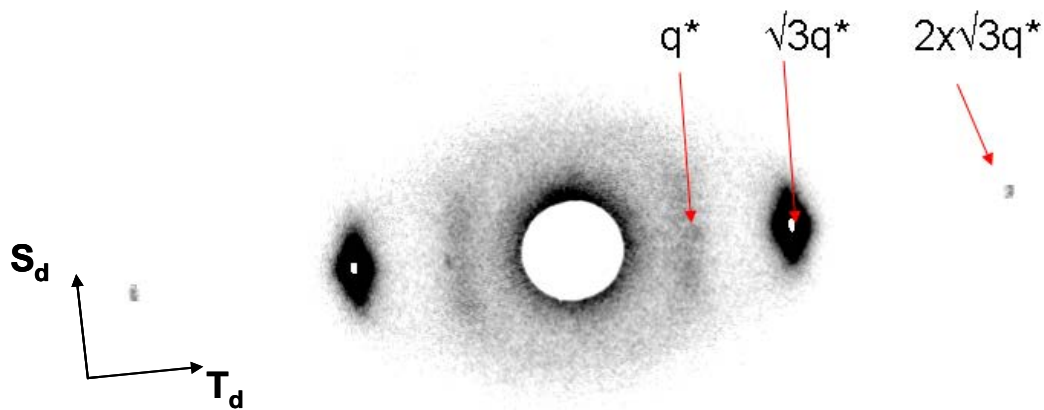


Figure III.11 : Cliché SAXS du SIS-17% sous LAOS 145°C ; 100% ; 1rad/s à $t = 900s$. Les points clairs au centre du spot à q_2^* sont le fait de la saturation du détecteur.

Ainsi, la structuration au cours du LAOS se déroule comme suit :

Le matériau est initialement isotrope. La déformation entraîne un alignement progressif des cylindres dans la direction de cisaillement, tout d'abord sans orientation préférentielle des plans de l'hexagone. Puis l'arrangement se poursuit en orientant progressivement les plans (100) parallèlement au plan de cisaillement. Cette observation d'une orientation en deux temps vient confirmer les prédictions faites par Luo *et al.*¹¹⁶.

En plus de cette orientation principale, une population de cylindres, nettement moins nombreuse, commence par s'orienter perpendiculairement au plan de cisaillement et présente le plan (110) perpendiculaire à la direction de cisaillement. Par la suite, cette petite population de cylindres rejoint l'orientation principale (dans le plan de cisaillement).

On considère que la structuration est optimale lorsque le matériau est macroscopiquement orienté, (ne présentant qu'un « seul » grain) avec les cylindres alignés dans la direction du cisaillement et le plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement.

III.1.3.2 Etude cinétique de la structuration :

En SAXS, la structuration va principalement se caractériser par l'évolution de l'intensité diffusée dans deux zones de vecteur de diffusion. La première zone aux alentours de $2.3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ correspond à q^* . On l'appellera désormais « spot-1 ». La seconde zone, aux alentours de $4.0 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, correspond à q_2^* et on l'appellera « spot-2 ». Pour étudier la cinétique de structuration de ce copolymère nous avons suivi l'évolution de ces deux spots selon la méthode suivante : Pour chaque temps de mesure, l'intensité est moyennée sur une faible plage de q autour de l'un ou l'autre des spots (comme montré Figure III.12). On porte ensuite cette intensité en fonction de l'angle azimutal.

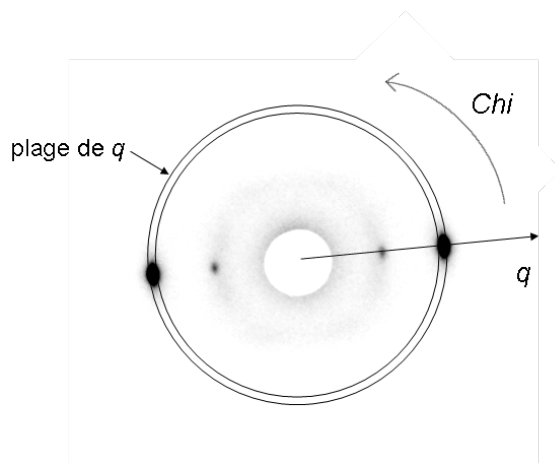
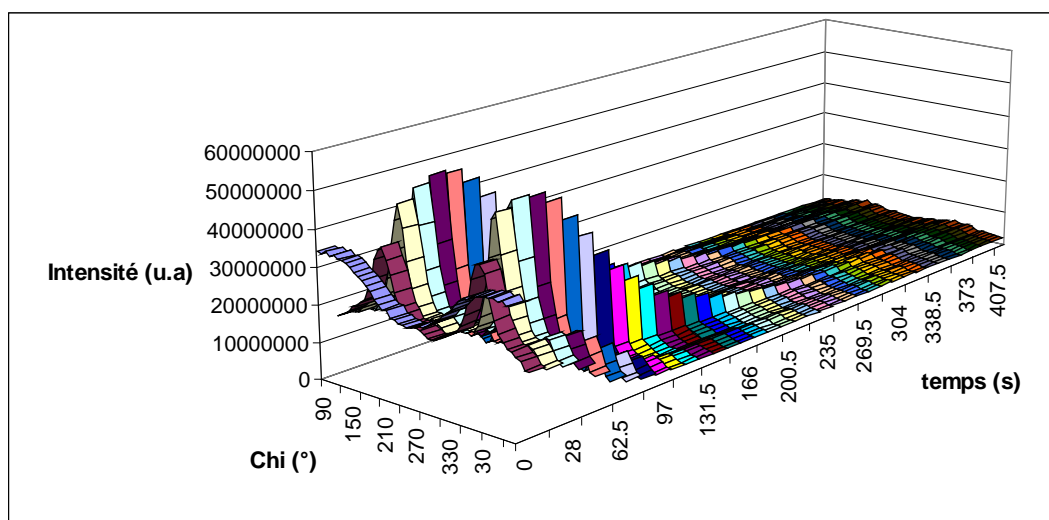


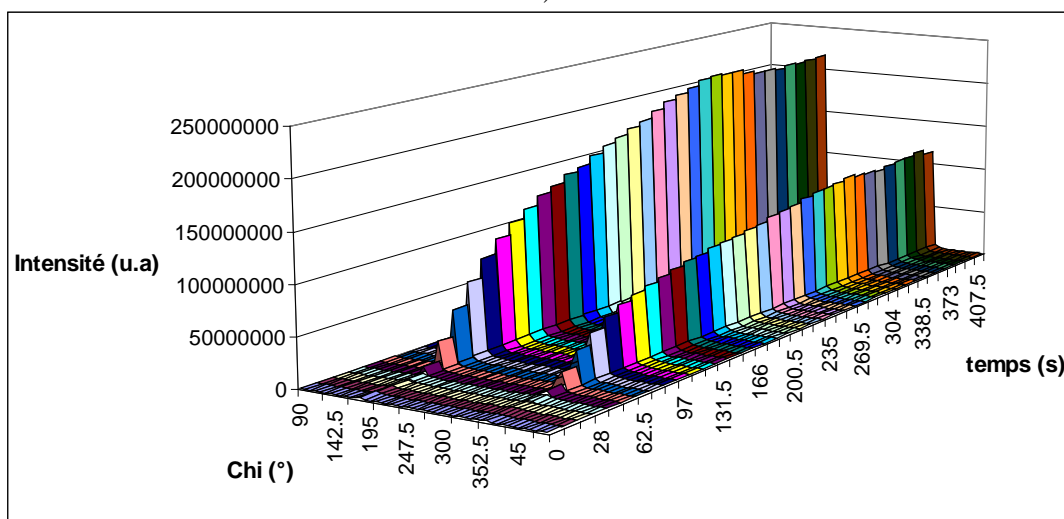
Figure III.12 : traitement du spot-2 des clichés SAXS.

La figure III.13 montre l'évolution de l'intensité (en unité arbitraire) des spots 1 et 2 en fonction de l'angle azimutal durant le traitement *LAOS* 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

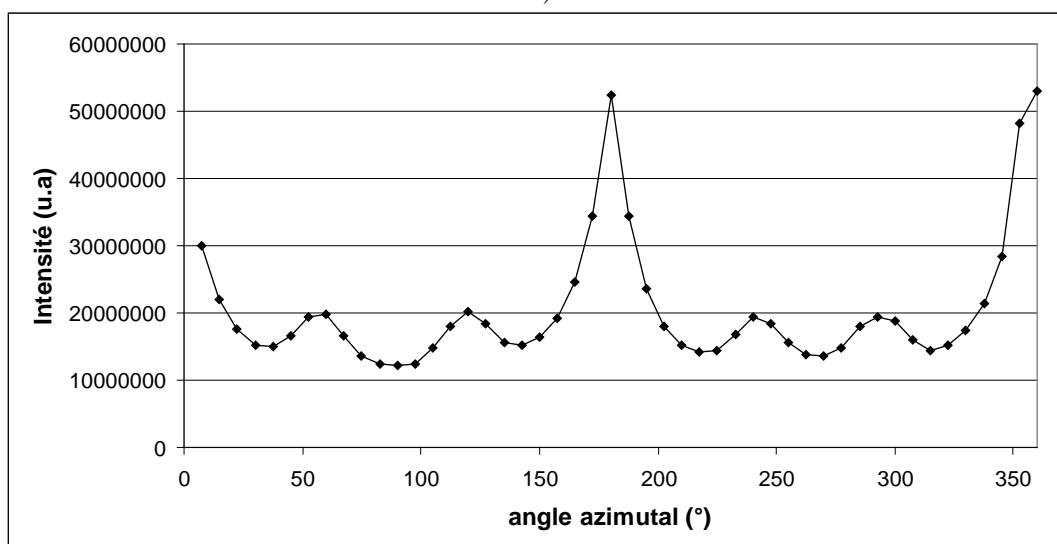
Les deux graphiques permettent d'avoir une vue d'ensemble de ce qui se déroule lors de l'expérience. La Figure III.40 c) met bien en évidence les maximums locaux pour des angles azimutaux de 60 ° ; 120 ° ; 240 ° et 300 °, confirmant l'orientation d'une petite partie des cylindres perpendiculaires au plan de cisaillement (avec les plans (110) de l'hexagone perpendiculaire à la direction de cisaillement). Cependant, par la suite, pour analyser la cinétique il sera plus commode de porter l'évolution de l'intensité des spots pour un angle azimutal de 180 ° (là où l'intensité est maximale) en fonction du temps. Ce type de tracé est montré sur la Figure III.14.



a)



b)



c)

Figure III.13 : Evolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal durant et après le traitement LAOS 145°C ; 100% ; 1rad/s ; 900s : a) spot-1 ; b) spot-2 ; c) spot-1 à $t = 39.5s$ de LAOS.

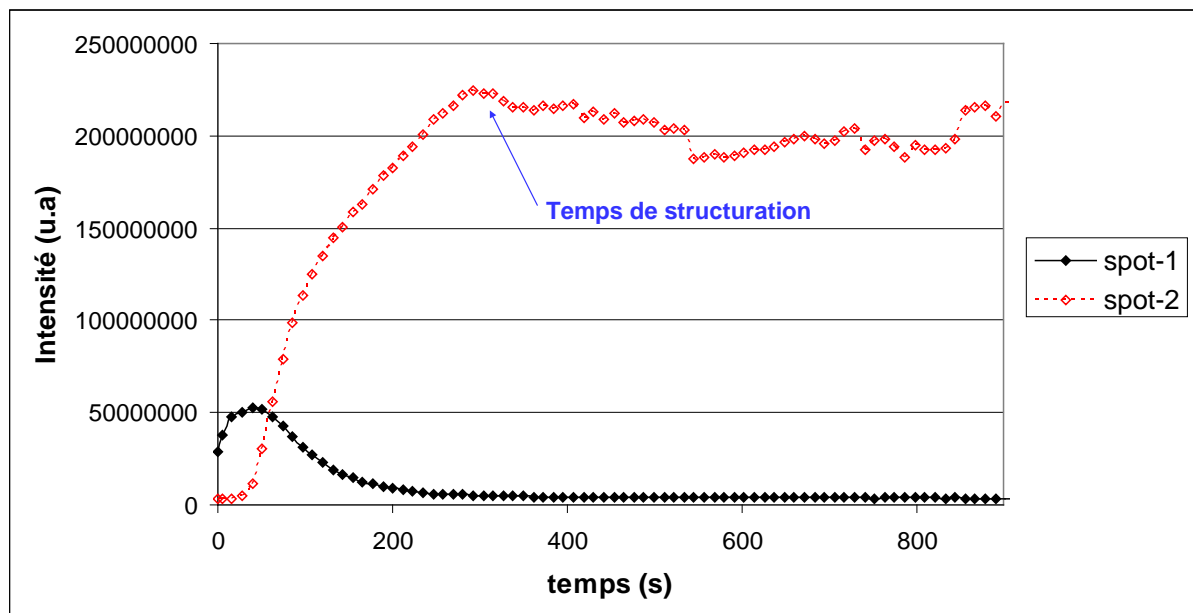


Figure III.14 : Evolution de l'intensité maximale prise sur le cercle azimuthal, aux spots 1 et 2, durant un traitement LAOS 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

Sur cette Figure, on constate à nouveau l'augmentation de l'intensité du spot-1 en début d'expérience puis une diminution de celle-ci au profit de l'intensité du spot-2. On peut évaluer un temps caractéristique à partir de ces expériences, même si en pratique cela s'avérera plus difficile qu'en rhéologie ou microscopie. Ici on considère le temps de structuration comme celui où les signaux (spots-1 et/ou spots-2) n'évoluent plus.

Le Tableau III.1 présente les trois temps de structuration déterminés par les trois techniques utilisées que sont la rhéologie, la microscopie et le rheo-SAXS, pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre. Ces résultats vont être discutés dans les parties suivantes.

Température (°C)	Déformation (%)	Fréquence (rad/s)	Temps de structuration Rhéologie (s)	Temps de structuration rheo-POM	Temps de structuration rheo-SAXS (s)
130	100	1	53	/	/
135	100	1	82	60	108.5
138	100	1	94	68	142
140	25	1	822	1507	/
140	50	1	292	428	511
140	75	1	/	127	/
140	100	0.1		/	362
140	100	0.5	225	/	/
140	100	1	100	109	216
140	100	2	/	/	165
140	100	5	25	/	189
140	100	10	20	/	143
140	150	1	/	56	163
140	200	1	43	38	131
140	300	1	28	14	97
140	400	1	24	11	85.5
140	500	1	21	/	62.5
142	100	0.5	/	546	/
142	100	0.75	/	144	/
142	100	1	135	153	256
142	100	5	/	27	/
142	100	10	/	25	/
145	25	1	700	/	/
145	50	1	322	/	/
145	75	1	221	436	/
145	100	1	175	252	315
145	150	1	123	/	/
145	200	1	68	48	235
145	300	1	46	32	131
145	400	1	31	13	/
145	500	1	18	/	120
147	100	1	437	625	350
150	100	1	/	4950	545
152	100	1	/	/	568

Tableau III.1 : Temps de structurations obtenus pour différentes conditions expérimentales.

III.1.4 Etude du passage de la OOT :

Nous avons vu lors de la caractérisation du SIS-17%, que ce matériau possède une température de transition ordre-ordre à environ 160 °C. Cette transition correspond au passage d'une morphologie *HEX* à une morphologie *BCC*. L'expérience suivante est menée afin de déterminer l'impact, sur le comportement rhéologique, du passage de cette température par un échantillon préalablement orienté :

- un balayage en fréquence à 140 °C et 5 % de déformation,
- un traitement *LAOS* à 140 °C ; 100 % de déformation ; 1 rad/s durant 900 s,
- un balayage en fréquence (post-*LAOS*) à 140 °C et 5 % de déformation,
- un chauffage jusqu'à 165 °C (3 °C/min), un maintien de 900 s puis un refroidissement à 140 °C (3 °C/min),
- un balayage en fréquence (post-*T*) à 140 °C et 5 % de déformation,

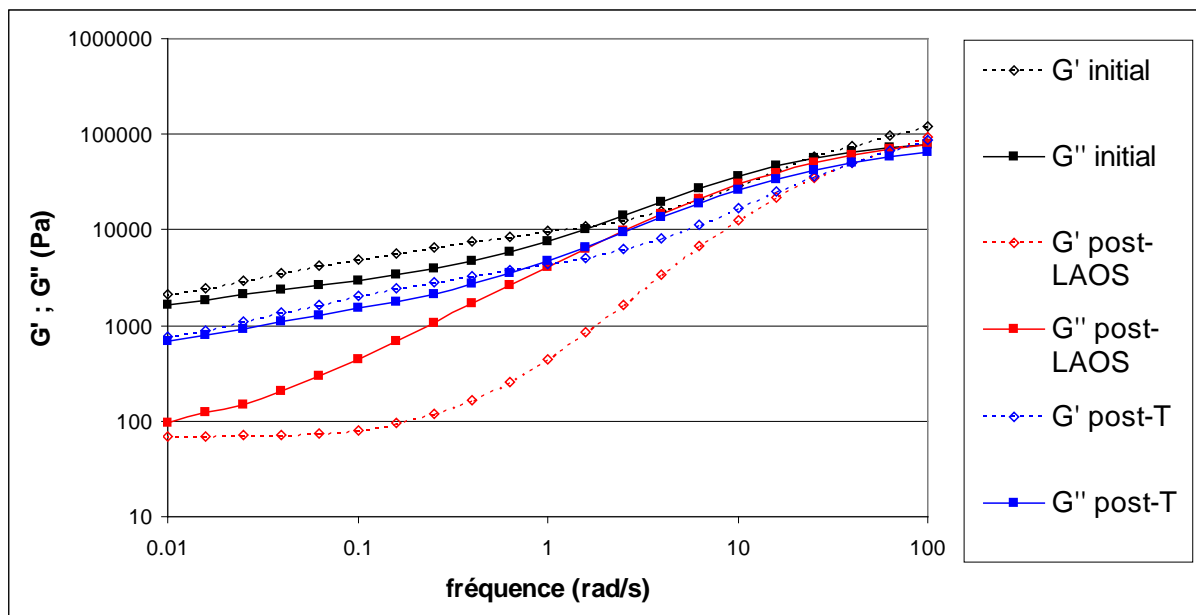


Figure III.15 : Effet d'un recuit à 165 °C sur la rhéologie (balayage en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation) d'un SIS-17% préalablement orienté par un traitement *LAOS*.

La figure III.15 montre les trois balayages en fréquence obtenus lors de cette expérience. On observe que, après le maintien à 165 °C qui a suivi le traitement *LAOS*, le comportement rhéologique redevient sensiblement similaire au comportement initial. En effet

les modules raugmentent et G' redevient supérieur à G'' aux basses fréquences. On peut donc en conclure que l'orientation de cylindres obtenue par cisaillement est réversible par un traitement thermique à température supérieure à la T_{OOT} du matériau. Ainsi les cylindres se divisent en nodules sphériques. En revenant à une température inférieure à la température de transition, les cylindres nouvellement formés ne sont plus orientés. Notons également qu'il est possible de réorienter le matériau par cisaillement à la suite de cette expérience.

Pour information, le fait de monter à une température de l'ordre de la T_{LDT} lors du traitement thermique post-*LAOS* ne change rien au résultat. Ceci atteste que, d'un point de vue rhéologique, le fait de dépasser la T_{OOT} suffit à effacer l'histoire thermomécanique du matériau. Bien entendu l'idéal serait de pouvoir passer le matériau à l'état totalement désordonné, cependant la T_{ODT} étant supérieure à la température de dégradation, ceci ne sera pas possible.

Il est également possible d'étudier la *OOT* du SIS-17% par microscopie optique. Pour rappel, cette transition voit le passage de la morphologie cylindrique hexagonale à la morphologie sphérique *BCC*. Pour la mettre en évidence par POM, nous avons préalablement orienté le SIS-17% grâce à un *LAOS* à 145 °C ; 200 % ; 1 rad/s. Puis, après l'arrêt du cisaillement, une montée en température à 5 °C/min jusqu'à 170 °C a été effectuée. L'intensité lumineuse transmise normalisée est suivie tout au long de l'expérience. La Figure III.16 montre le résultat obtenu.

Le *LAOS* provoque comme attendu une orientation des cylindres dans la direction du cisaillement, augmentant ainsi l'intensité lumineuse transmise. Lors du chauffage qui suit le *LAOS*, on observe une baisse de l'intensité, d'abord lente puis brutale jusqu'à revenir à l'intensité initiale.

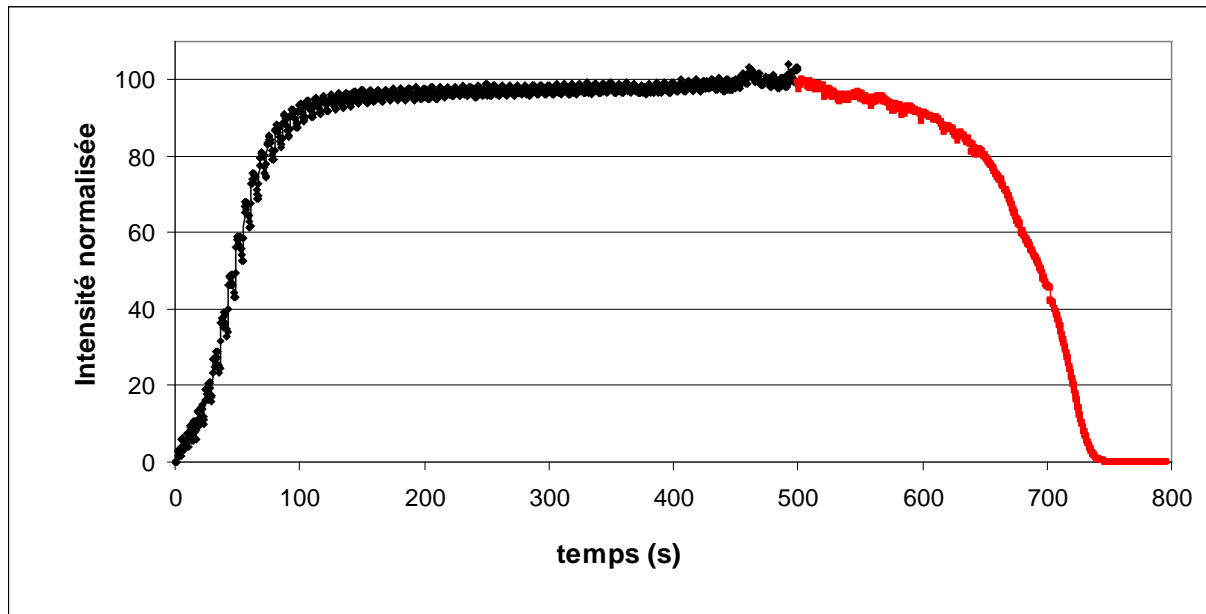


Figure III.16 : Evolution de l'intensité transmise par le SIS-17%, normalisée, durant :

En noir un LAOS 145°C ; 200% ; 1rad/s

En rouge un balayage en température à 5°C/min ; post-LAOS

La Figure III.16 montre cette baisse d'intensité en fonction de la température. On remarque que la diminution brutale d'intensité se produit aux alentours de 160°C ce qui correspond très bien à ce qui a été déterminé dans le chapitre II grâce aux expériences SAXS. La disparition des cylindres au profit de sphères annule la biréfringence du matériau.

Nous avons vu lors des études par rhéologie et microscopie optique qu'une montée en température en dépassant la T_{OOT} , engendre une perte de l'orientation préalablement conférée par le traitement thermomécanique. Ce phénomène a aussi été analysé par SAXS.

Suite à un LAOS 200 % ; 1 rad/s à 140 °C, une montée en température à 10 °C/min sans cisaillement a été effectuée en prenant un cliché tous les deux degrés. Les figures III.17 et III.18 montrent les clichés et l'évolution de l'intensité moyennée sur le cercle azimutal en fonction de q , pour certaines températures remarquables.

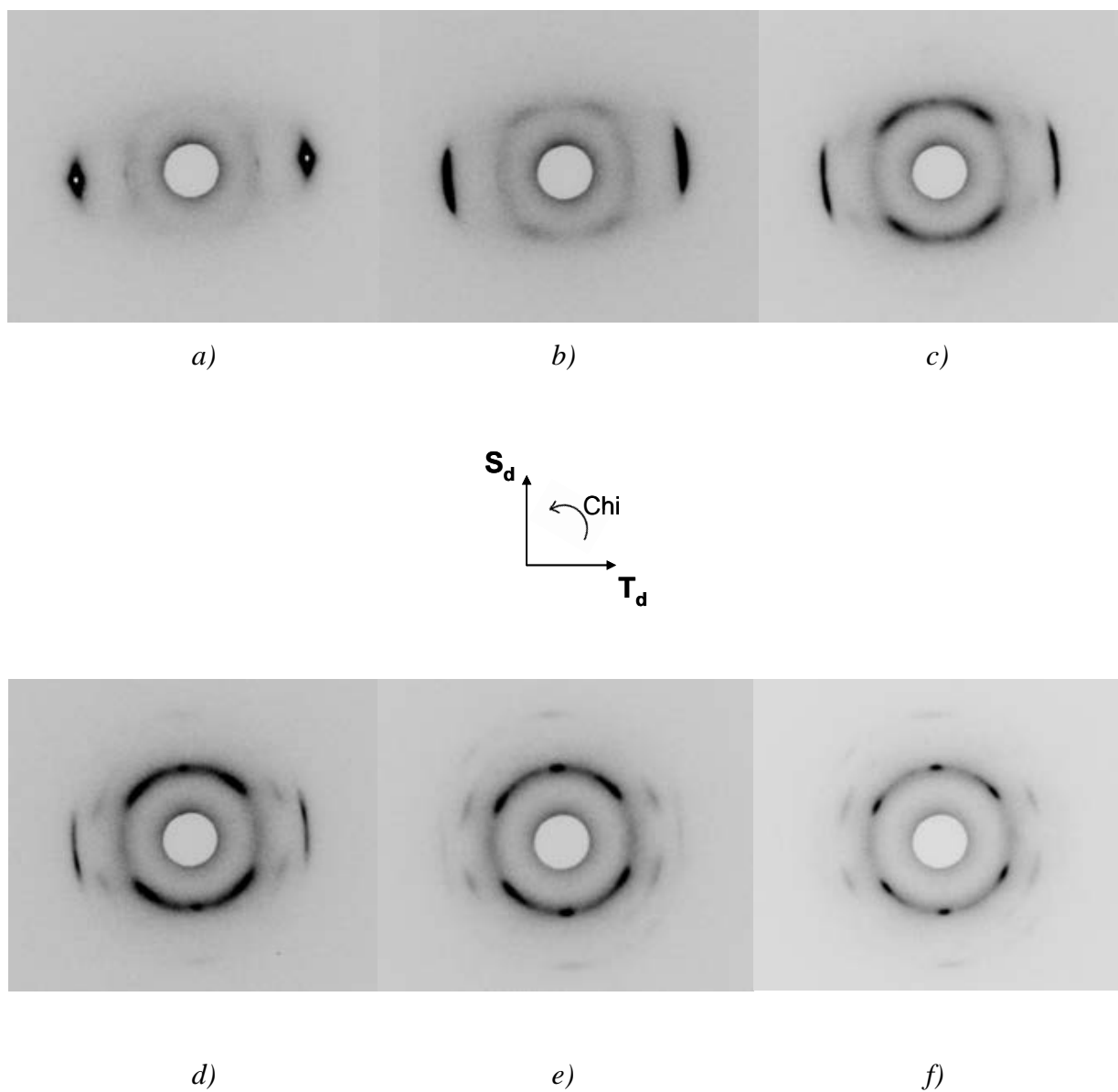


Figure III.17 : Clichés SAXS effectués lors d'une montée en température à 10 °C/min, de 140 °C à 180 °C, sur un échantillon préalablement orienté par un LAOS ; 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s.
a) 140 °C ; b) 156 °C ; c) 162 °C ; d) 164 °C ; e) 172 °C ; f) 180 °C.

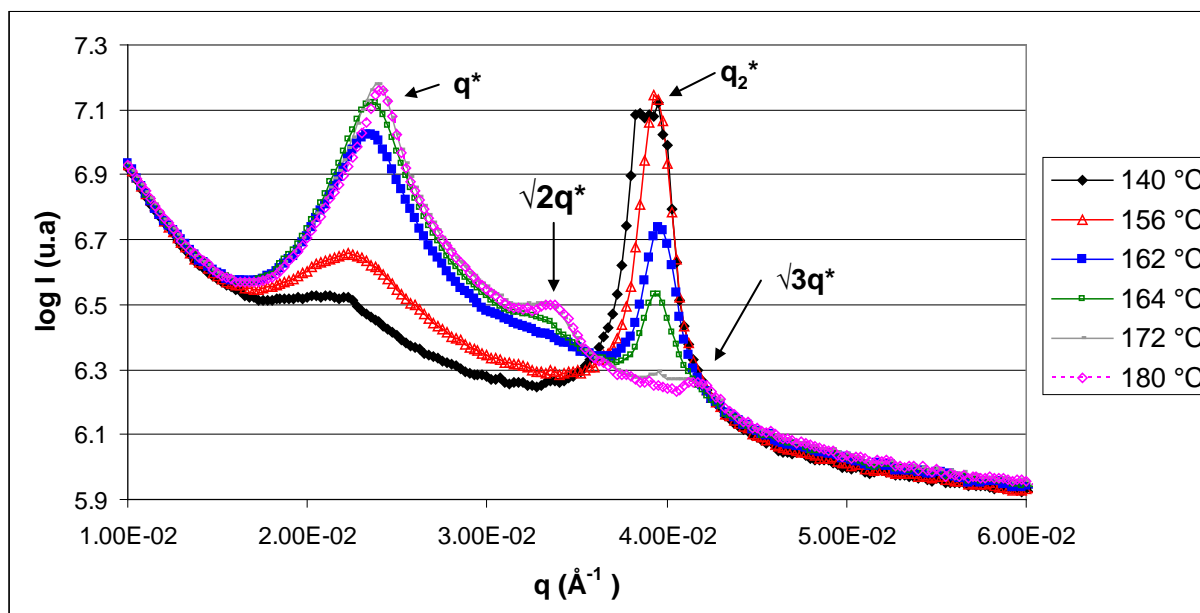


Figure III.18 : Evolution du logarithme de l'intensité en fonction de q à différentes températures lors de la montée en température à 10 °C/min , de 140 °C à 180 °C , sur un échantillon préalablement orienté par un LAOS ; 140 °C ; 200% ; 1 rad/s .

Les clichés SAXS montrent une évolution de la nanostructure lors de cette montée en température. A 140 °C , on reconnaît l'orientation macroscopique des cylindres dans la direction du cisaillement avec le plan (100) des hexagones parallèles au plan de cisaillement. A mesure que la température augmente, on remarque un élargissement du pic à q_2^* en fonction de l'angle azimutal, puis une chute de son intensité au profit d'une réapparition progressive du pic à q^* . Cela correspond à une désorientation progressive. De plus une légère augmentation de q^* est observée, ce qui signifie une diminution des distances de répétition présentes dans le matériau. A partir de 162 °C un pic à $\sqrt{2}q^*$ apparaît. Ce pic est caractéristique d'une phase BCC. A partir de 172 °C le profil est celui d'une morphologie purement BCC, avec un pic à q^* correspondant au plan (110) puis un pic à $\sqrt{2}q^*$ pour les plans (200) et $\sqrt{3}q^*$ pour les plans (112). De plus, cette morphologie est orientée. En effet, le maximum d'intensité à q^* ne se présente pas sous la forme de cercle mais donne lieu à 6 spots décalés de 60° (Figure III.17 e,f).

Ces résultats sont en accord avec ceux de la rhéologie et la microscopie optique. Le matériau subit une transition ordre/ordre aux alentours de 160 °C . La morphologie BCC résultant de ce phénomène thermodynamique est de plus orientée.

III.2 Influence de la température appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :

III.2.1 Influence de la température de traitement sur la cinétique de structuration du SIS-17% :

Comme il a été montré précédemment, il est possible de déterminer le temps nécessaire à la structuration du copolymère, durant le *LAOS* par le suivi du module complexe.

Nous allons étudier l'influence de la température sur le temps nécessaire à la structuration du SIS-17%. Les paramètres du *LAOS* sont fixés à 100 % de déformation et 1rad/s. La figure III.19 montre l'évolution de G'' durant le *LAOS* à différentes températures allant de 130 °C à 147 °C.

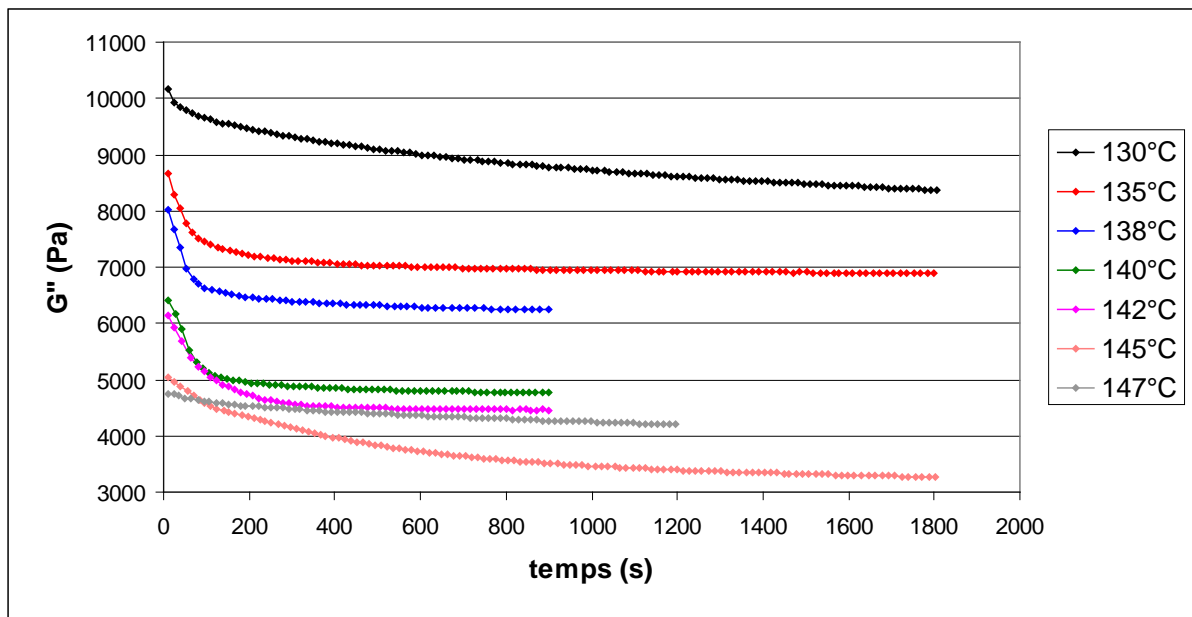


Figure III.19 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à plusieurs températures.

Tout d'abord, comme attendu, nous observons une baisse du module initial lorsque la température augmente. De plus, comme cela a été exposé en partie II.1.1.2, on observe au cours du temps une chute du module G'' suivi d'une stabilisation ; comportement que nous

avons identifié comme caractéristique de l'alignement des cylindres. Il est à noter qu'à 130 °C le module diminue tout au long de l'expérience tandis que pour 147 °C il ne chute que très peu, du moins dans la durée de l'expérience (1200 s).

Nous avons, à partir de ces expériences, évalué les temps de structuration qui sont portés sur la Figure III.20 en fonction de la température.

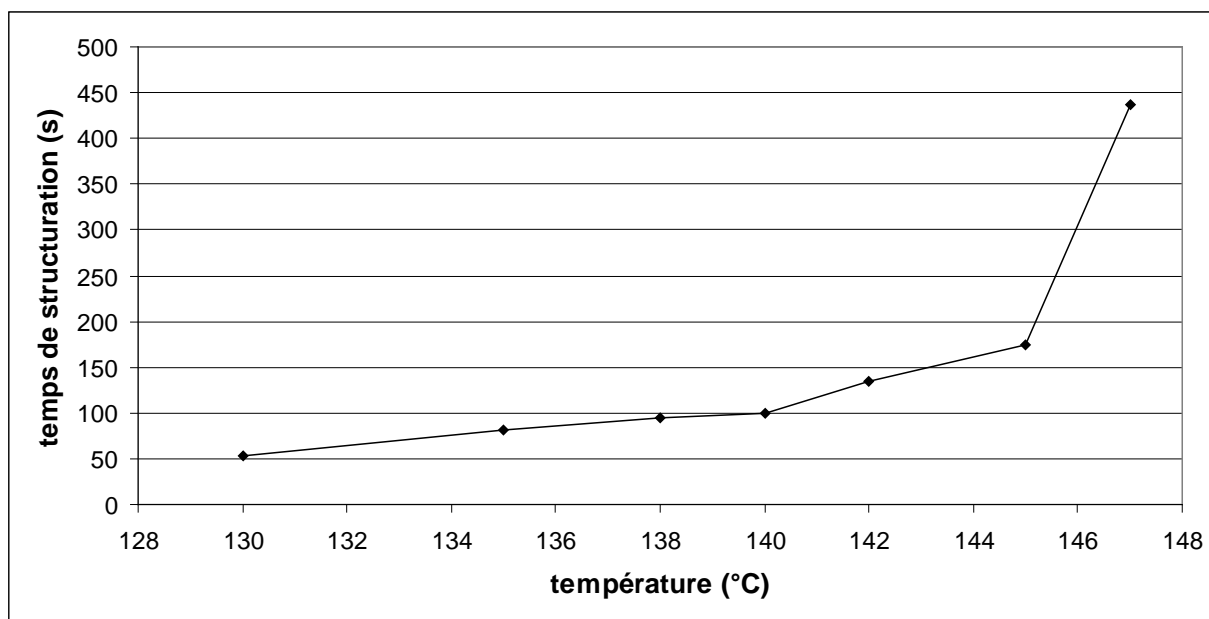
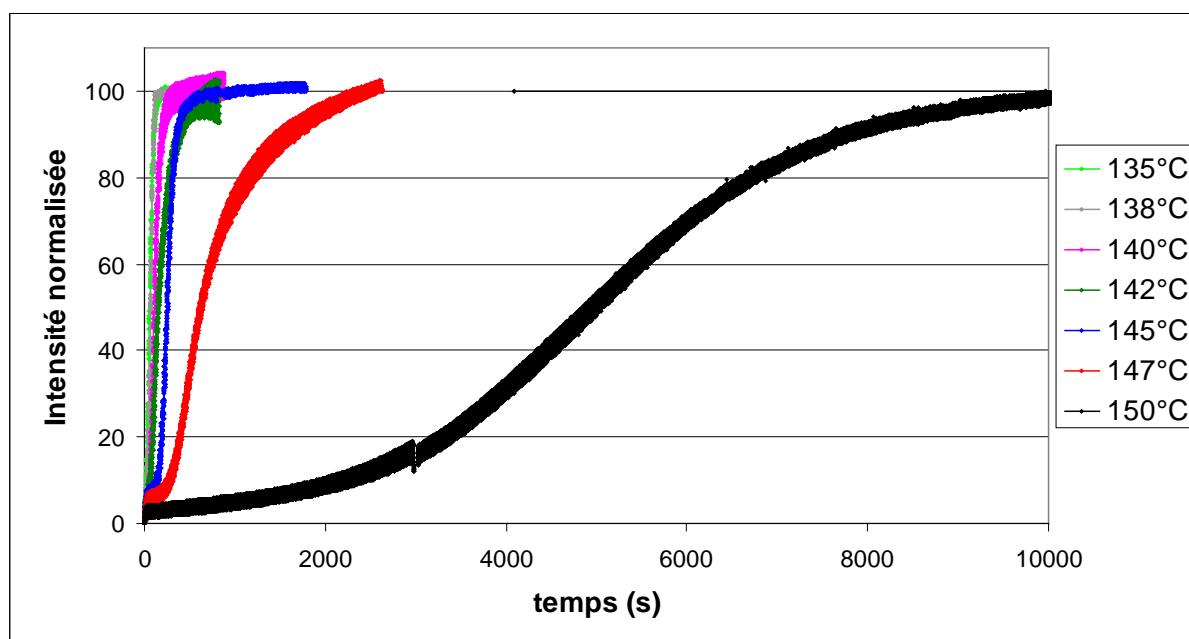


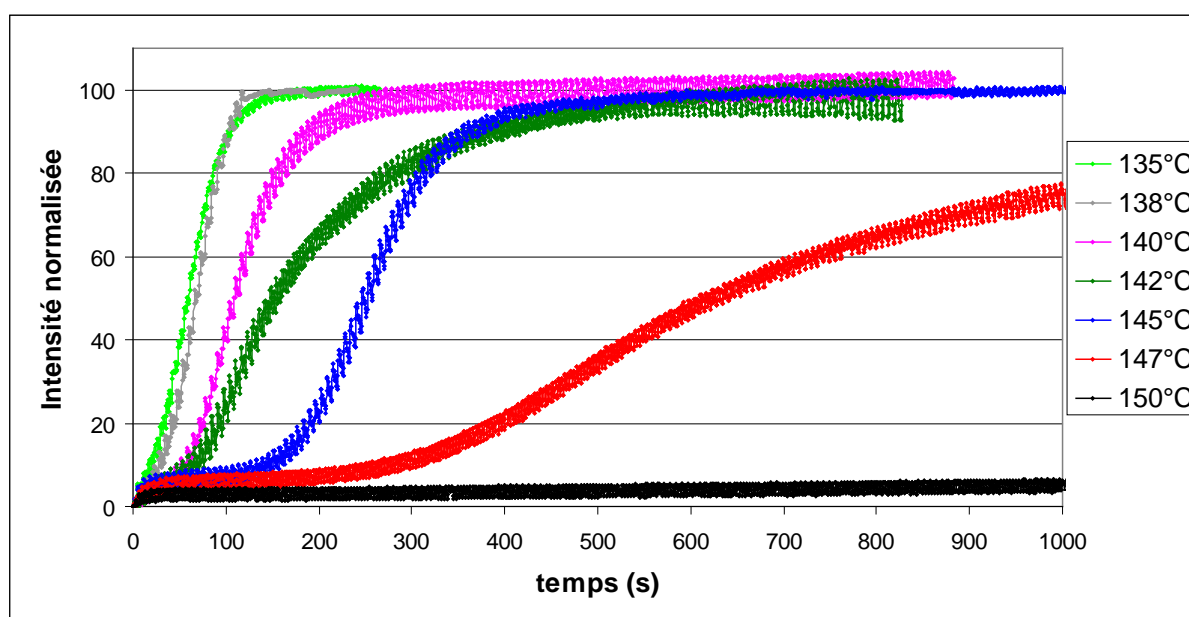
Figure III.20 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous LAOS 100% ; 1 rad/s en fonction de la température.

Nous remarquons une augmentation du temps de structuration lorsque la température augmente. Cette augmentation devient plus nette à 145 °C. Cependant, comme on le verra par la suite, l'orientation se produit bien à ces températures, même si cela se fait plus lentement qu'aux températures plus faibles.

L'effet de la température sur la cinétique d'orientation par LAOS a aussi été suivi POM. La figure III.21 montre l'évolution de l'intensité en fonction du temps mesurée durant le traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s. Les intensités transmises ont été normalisées afin de clarifier les résultats. L'instant $t = 0$ s correspond au démarrage du LAOS. Il est à noter que lorsque le LAOS est arrêté, l'intensité lumineuse reste stable (non montrée ici).



a)



b)

Figure III.21 : Evolution de l'intensité transmise, par l'échantillon SIS-17%, normalisée, en fonction du temps, durant un traitement thermomécanique LAOS à 100 % ; 1 rad/s à température variable.

a) vue d'ensemble ; b) zoom sur l'intervalle 0 s-1000 s.

On constate une augmentation de l'intensité transmise par le SIS-17% durant le traitement *LAOS* pour toutes les températures étudiées. Ce résultat est en bon accord avec un alignement des cylindres induit par le *LAOS*. Nous voyons qu'il est possible d'accéder à un temps de structuration et que celui-ci augmente lorsque l'on augmente la température. Il faut cependant rappeler que les courbes ont été normalisées. L'amplitude de la variation d'intensité qui rend compte de la qualité de l'alignement final n'est pas montrée ici. A partir de ces courbes sigmoïdales, on peut identifier le temps de demi-structuration $t_{1/2}$.

L'évolution de ces temps en fonction de la température est montrée Figure III.22. L'allure de cette courbe est en accord avec celle obtenue par rhéologie.

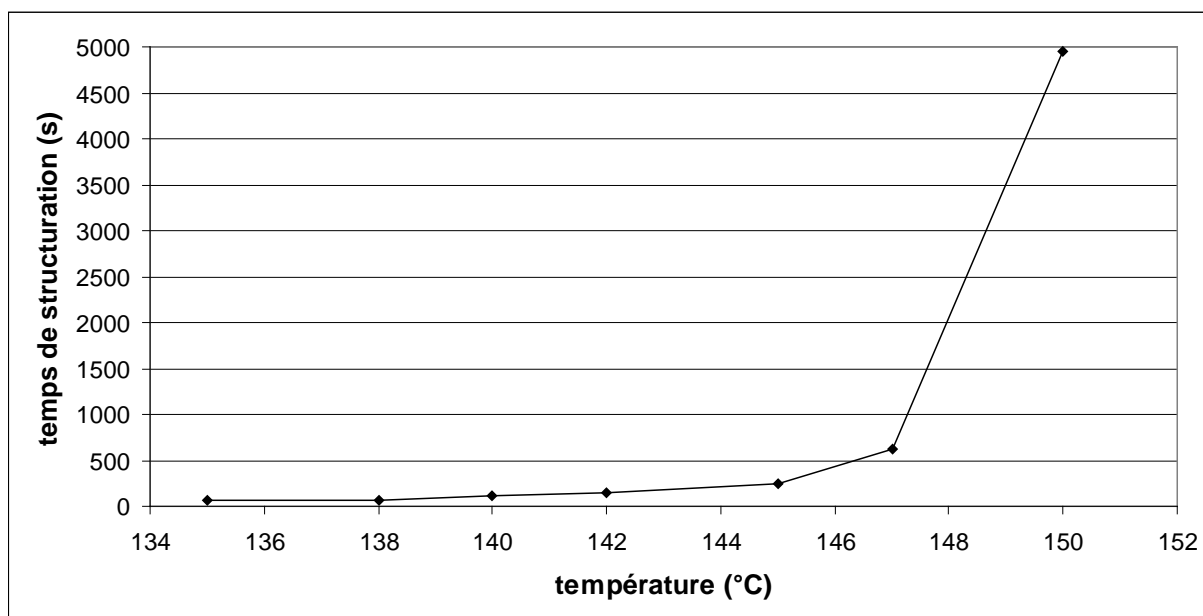


Figure III.22 : Evolution du temps de demi-structuration $t_{1/2}$ en fonction de la température à laquelle se déroule un *LAOS* 100% ; 1rad/s.

L'effet de la température a aussi été étudié par rheo-SAXS. La Figure III.23 montre l'évolution de l'intensité à 180 ° des spots 1 (q^*) et 2 (q_2^*) durant et après le traitement *LAOS* à différentes températures.

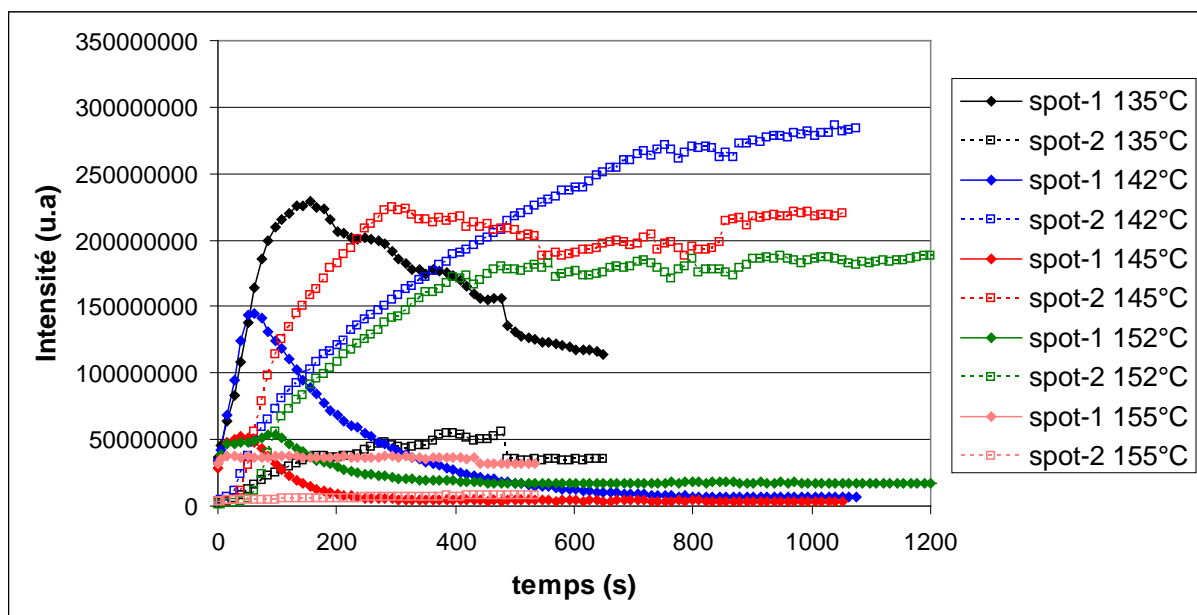


Figure III.23 : Evolution de l'intensité du spot-1 durant un LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à différentes températures. Les temps de LAOS à chaque température sont : **135 °C** = 500 s ; **142 °C** = 900 s ; **145 °C** = 900 s ; **152 °C** = 900 s ; **155 °C** = 450 s.

De 135 °C à 152 °C le comportement global des deux spots sous cisaillement est identique à celui décrit dans la partie précédente, à savoir que l'intensité diffusée à q^* passe par un maximum au cours du temps alors que celle diffusée à q_2^* ne fait qu'augmenter jusqu'à la fin de la structuration.

L'intensité au maximum du spot-1, très importante à 135 °C, diminue de 135 °C à 142 °C, tandis que l'intensité du spot-2 devient de plus en plus importante. Elle se stabilise à une valeur environ 5 fois plus élevée à 142 °C comparativement à 135 °C.

Entre 145 °C et 152 °C, l'intensité au maximum du spot-1 devient indépendante de la température alors que celle du spot-2 continue à légèrement augmenter (sauf à 152 °C). Ainsi, entre 135 °C et 152 °C le LAOS conduit à l'orientation des cylindres, allant jusqu'à une orientation des plans (100) de l'hexagone dans le plan de cisaillement. Cependant, entre 135 °C et 142 °C cette orientation dans le plan (100) ne se fait pas immédiatement et le temps nécessaire diminue lorsque la température augmente. Au dessus de 142 °C l'orientation dans le plan (100) est pratiquement immédiate.

A 155 °C les intensités des spots restent faibles et constantes durant le *LAOS*, indiquant que l'orientation ne se produit pas ; cette température étant sans doute trop proche de la T_{OOT} .

Par ailleurs, la figure III.24 montre l'évolution du temps défini dans la partie III.1.3.2 en fonction de la température à laquelle est appliqué le traitement *LAOS*.

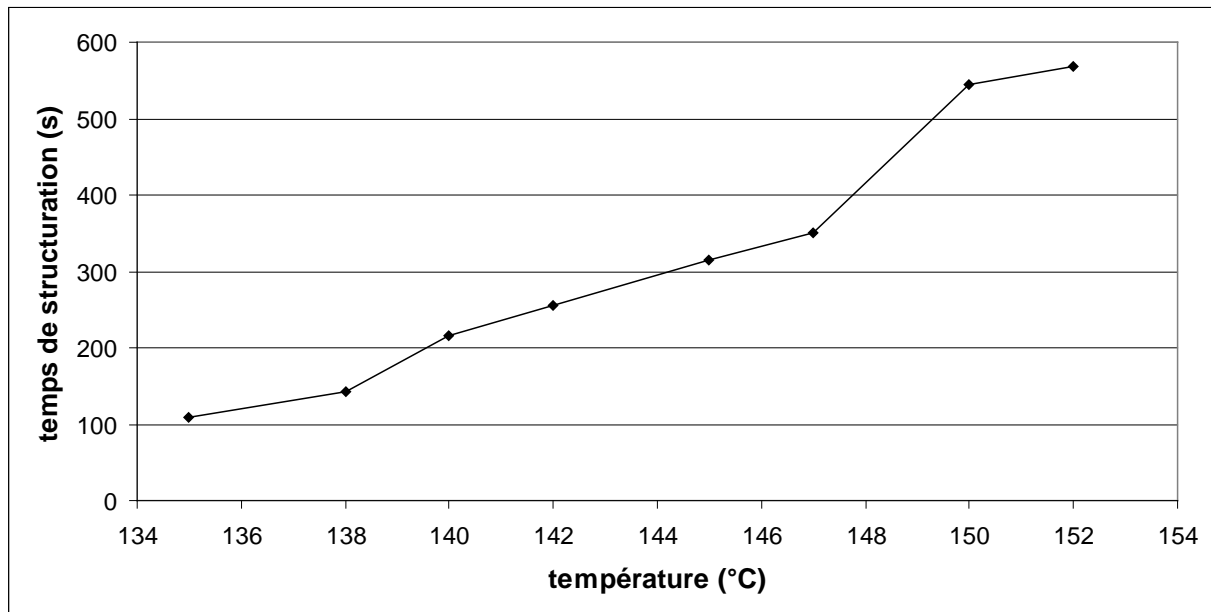


Figure III.24 : Evolution des différents temps de structuration en fonction de la température du traitement *LAOS* ; 100 % ; 1 rad/s.

Les résultats obtenus ici diffèrent de ceux issus de la microscopie et la rhéologie, notamment au dessus de 147 °C. Il faut cependant remarquer que l'identification d'un temps caractéristique à partir des résultats SAXS n'est pas aisée. Néanmoins, on retrouve la tendance à l'augmentation du temps de structuration lorsque la température à laquelle l'échantillon est sollicité augmente.

Par la synthèse de ces résultats, visible sur la Figure III.25, on montre que le temps de structuration augmente lorsque la température augmente. A cet égard, on peut considérer que la différence entre la T_{OOT} et la température de sollicitation ; $\Delta T = T_{OOT} - T$; constitue la force

motrice (de façon analogue à la surfusion dans le cas de la cristallisation ¹⁵²). Ainsi, la cinétique de structuration est plus rapide lorsque la température diminue.

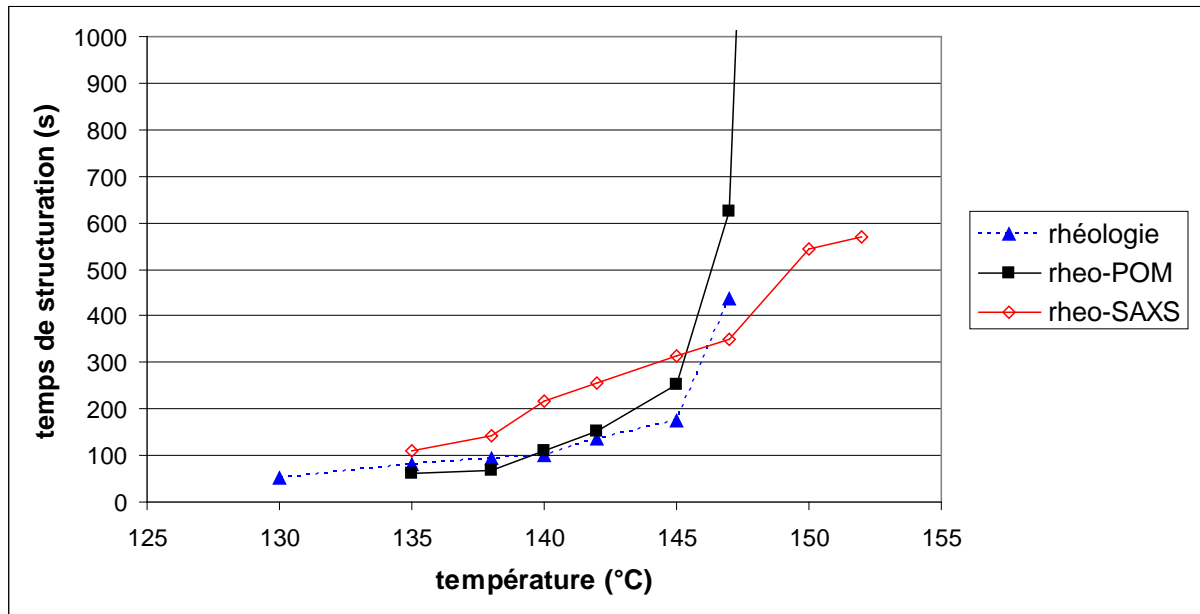
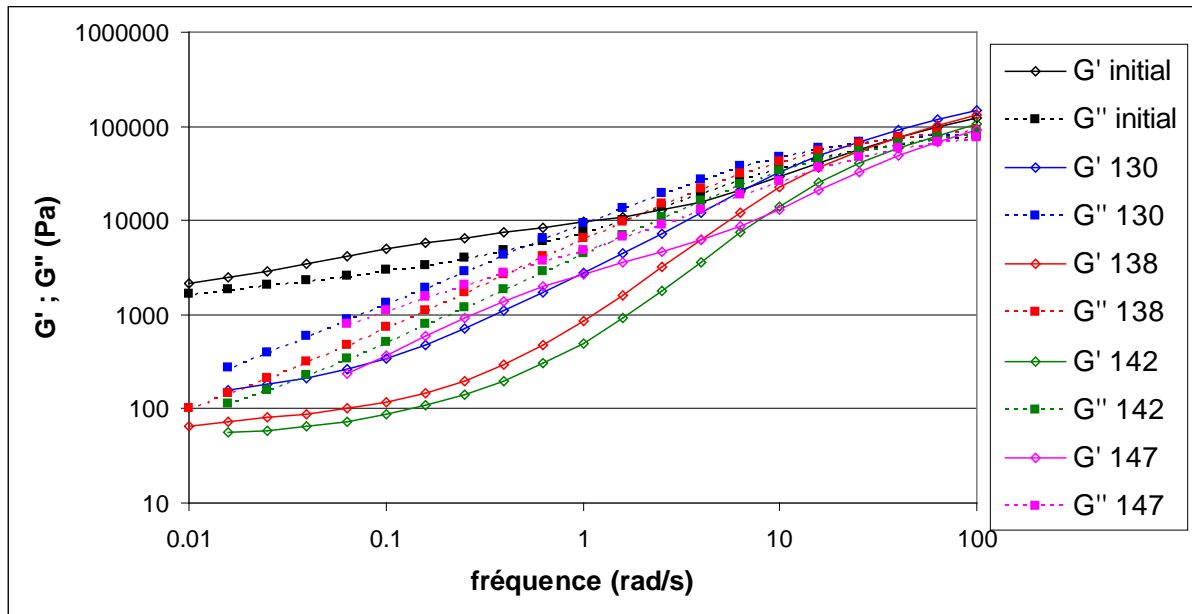


Figure III.25 : Superposition de l'évolution du temps de structuration en fonction de la température à laquelle est appliqué le LAOS, déterminé par les trois techniques expérimentales.

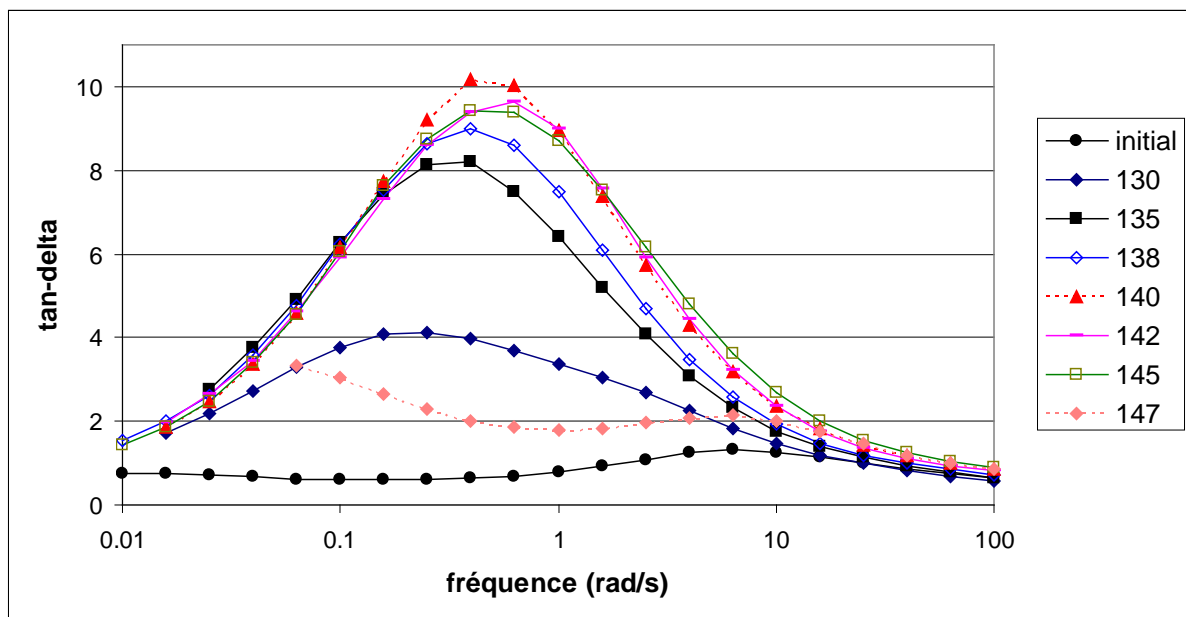
III.2.2 Influence de la température sur la structure finale :

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'influence de la température sur le comportement rhéologique final à la suite d'un LAOS. Lors du LAOS, la déformation sera fixée à 100 % et la fréquence à 1 rad/s. La plage de températures étudiée va de 130 °C à 147 °C. Les résultats sont portés sur la Figure III.26.

Au vu des résultats montrés en III.1.1.1, l'alignement des cylindres fait diminuer G' et G'' dans la partie basses fréquences, G' devenant alors très inférieur à G'' et cette différence rend compte de la qualité de l'alignement.



a)



b)

Figure III.26 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) lors de balayages en fréquence suite à des LAOS 100 % ; 1 rad/s à différentes températures (°C). Les balayages en fréquence sont effectués à 5 % de déformation et à la même température que le LAOS.

Pour les températures de 135 °C à 145 °C les comportements rhéologiques sont pratiquement identiques. Les variations de G' et G'' ainsi que le décalage de la fréquence de croisement sont attribués au fait que les balayages sont effectués à des températures différentes. Cela a pour effet de déplacer les courbes vers les hautes fréquences lorsque la température augmente selon le principe de superposition temps-température.

Pour 130 °C l'allure du comportement global est similaire aux précédentes, mais la baisse de G' et G'' est nettement moins prononcée.

A 147 °C le comportement rhéologique diffère moins par rapport à l'état initial.

On déduit de ces résultats que la gamme de températures pour laquelle le matériau s'oriente de façon macroscopique s'étend de 135 °C à 145 °C. Pour 130 °C et 147 °C, l'orientation finale apparaît moins marquée.

De la même manière, une valeur élevée de $\tan\delta$ signifie un meilleur alignement. Les températures de 140 °C à 145 °C semblent donc être les plus judicieuses pour obtenir une bonne qualité d'alignement.

Par ailleurs, en SAXS, on a montré pour les mêmes températures que l'on obtenait une orientation macroscopique des cylindres dans la direction du cisaillement avec une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement. Dans cette gamme les expériences s'accordent.

Pour des températures inférieures, entre 130 °C et 140 °C les résultats de rhéologie et de SAXS semblent s'accorder pour montrer que la structuration s'améliore lorsque la température augmente.

Enfin, pour des températures plus élevées, au-delà de 152 °C, le matériau n'est plus orientable.

III.3 Influence de l'amplitude de déformation appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :

III.3.1 Influence de la déformation sur la cinétique de structuration :

Intéressons nous dans un premier temps à l'influence de la déformation maximale appliquée lors du LAOS sur le temps de structuration. Pour ce faire, nous fixons la

température à 140 °C et la fréquence à 0.1rad/s puis nous enregistrons l'évolution de G'' durant le cisaillement oscillatoire pour différentes déformations. La figure III.27 montre les résultats obtenus pour la gamme 25 % ; 1000 %.

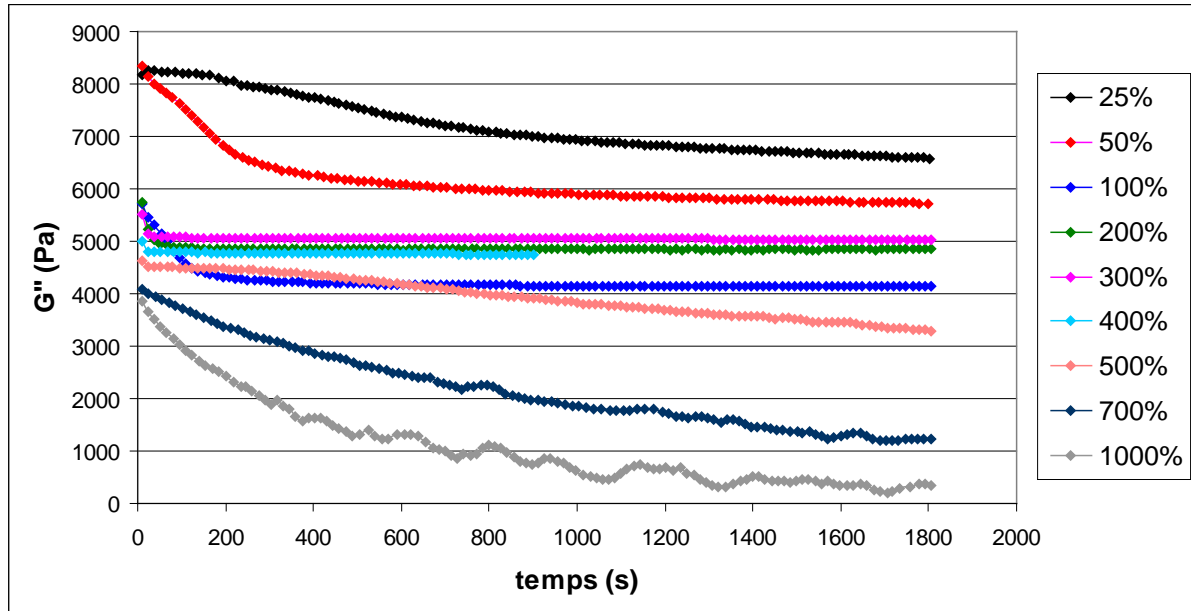


Figure III.27 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS à 140 °C ; 1 rad/s et différentes déformations.

Nous observons en premier lieu une chute du module initial lorsque la déformation augmente.

De 50 % à 400 % l'évolution de G'' en fonction du temps est similaire, une baisse du module de perte est observée au début de l'expérience puis il se stabilise.

Pour 700 % et 1000 % on observe une chute plus progressive de G'' sans stabilisation, ces déformations, si l'on se réfère aux balayages en fréquences n'engendrent pas un alignement macroscopique des cylindres.

La courbe à 500 % présente un comportement intermédiaire. Le début de la courbe correspond à ce qui est attendu pour un alignement, mais à partir de 200 s, on observe une chute du module. On peut émettre l'hypothèse qu'un alignement des cylindres se produit au début de l'expérience puis que l'exposition trop longue à une forte déformation entraîne la destruction de cette structure.

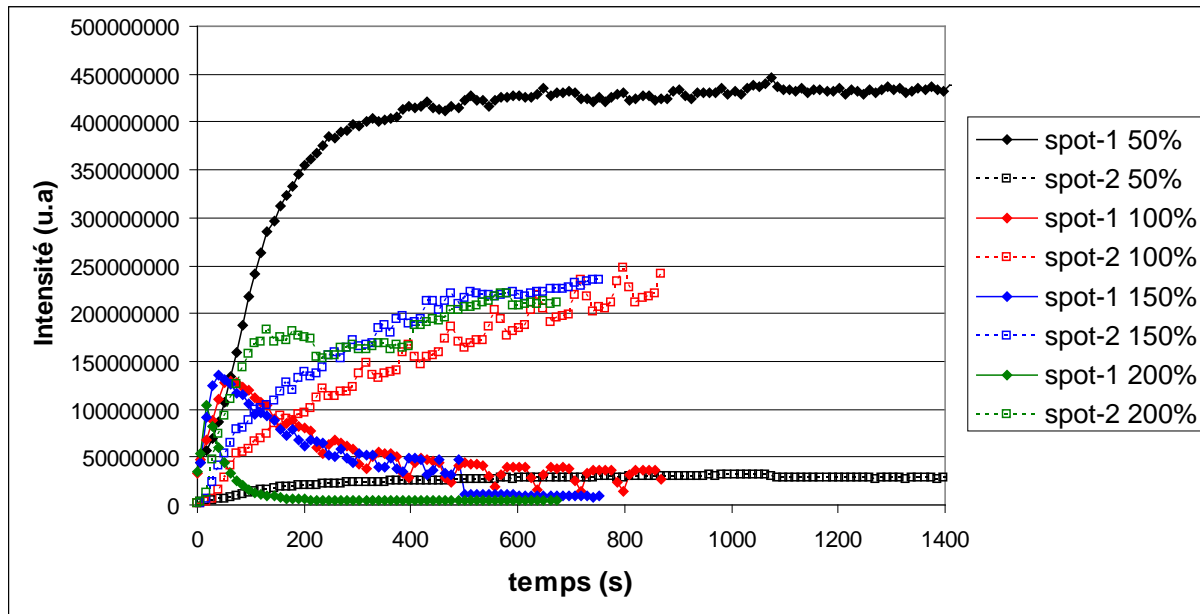
L'effet de la déformation sur la cinétique de structuration a aussi été analysé par rheo-POM. A partir des évolutions de l'intensité transmise (non montrées ici) les temps de demi-structuration ont été déterminés comme décrit auparavant.

Le rheo-SAXS a également été utilisé afin de déterminer l'effet de la déformation sur la structuration. La Figure III.28 montre l'évolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant et après un traitement *LAOS* à 140 °C ; 1 rad/s à différentes déformations imposées.

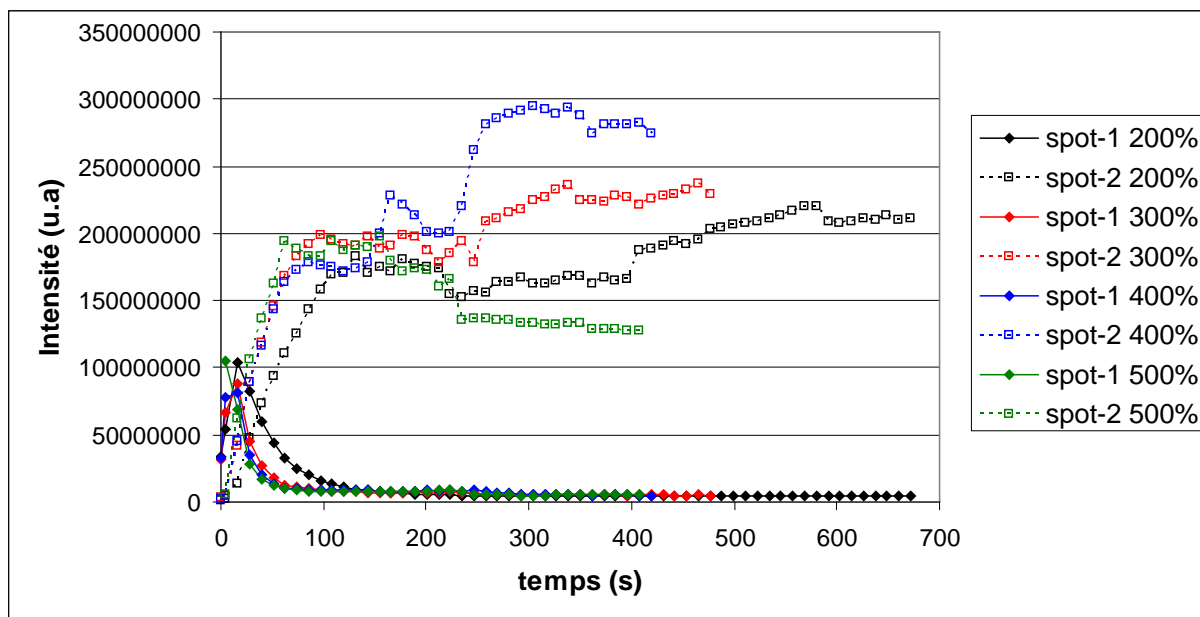
A 50 % de déformation on remarque une très forte augmentation du spot-1 jusqu'à un palier, le spot-2 fait de même dans une moindre mesure. Dans ces conditions le matériau voit donc ses cylindres s'orienter dans la direction du cisaillement mais sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone

Entre 50 % et 200 %, l'orientation des cylindres ne s'accompagne pas directement de l'orientation des plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement. Le temps nécessaire à cette orientation diminue lorsque la déformation augmente.

De 200 % à 500 % on retrouve une évolution qui aboutit à la création de cylindres orientés dans la direction de cisaillement avec le plan (100) parallèle au plan de cisaillement. Concernant les intensités à la fin du *LAOS* du spot-2, on remarque une augmentation pour les déformations allant de 200 % à 400 %, mais une diminution à 500 %. Cette chute est interprétée comme une baisse de qualité de l'alignement.



a)



b)

Figure III.28 : Evolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant des traitements LAOS à 140 °C ; 1rad/s et différentes déformations. Les temps de LAOS à chaque déformation sont : 50 % = 1100 s ; 100 % = 900 s ; 150 % = 400 s ; 200 % = 250 s ; 300 % = 250 s ; 400 % = 250 s ; 500 % = 250 s.

La Figure III.29 montre l'évolution du temps de structuration en fonction de la déformation appliquée lors du *LAOS* obtenus par rhéologie, rheo-POM et rheo-SAXS.

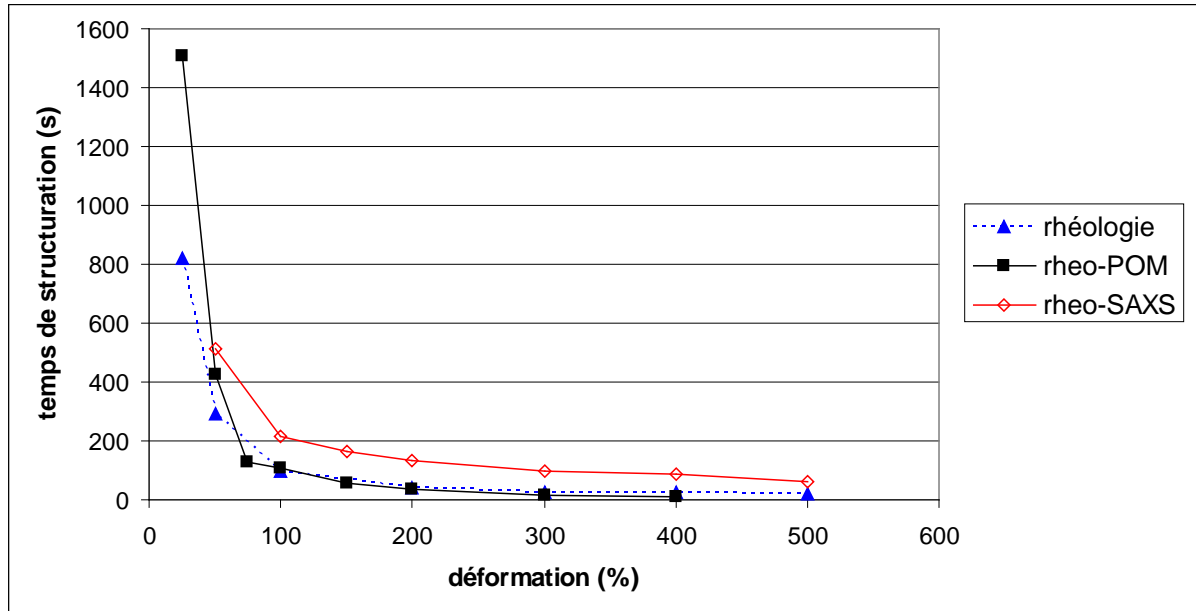


Figure III.29 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous *LAOS* à 140 °C ; 1 rad/s en fonction de la déformation appliquée.

On remarque une diminution du temps de structuration lorsque la déformation appliquée lors du *LAOS* augmente. Cette diminution est importante jusqu'à 200 % de déformation. Au-delà le temps de structuration varie peu.

La même étude est menée pour un *LAOS* à une autre température, 145 °C, et une fréquence de 1 rad/s. La Figure III.30 montre l'évolution de G'' durant les différents *LAOS* et l'évolution du temps de structuration en fonction de la déformation maximale appliquée lors du *LAOS*.

Ces mesures ont aussi été effectuées par rheo-POM. Les courbes d'évolution ne sont pas montrées ici mais les temps de demi-structuration ont été déterminés.

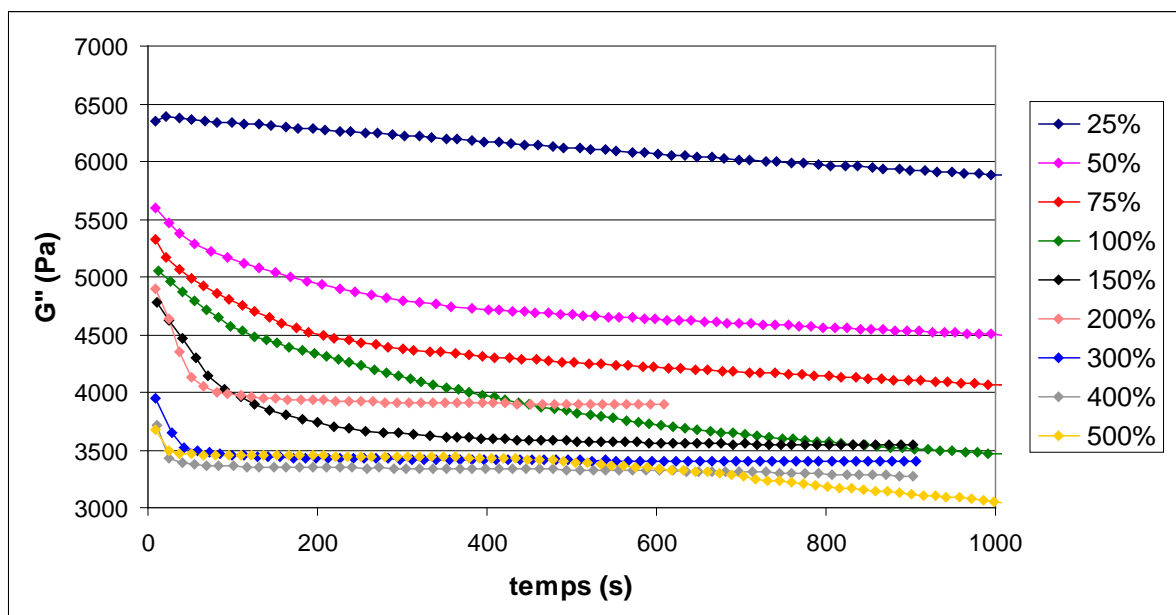


Figure III.30 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS à 145 °C ; 1 rad/s et différentes déformations.

Une étude similaire est menée pour une température de 145 °C en SAXS. La Figure III.31 montre les résultats obtenus.

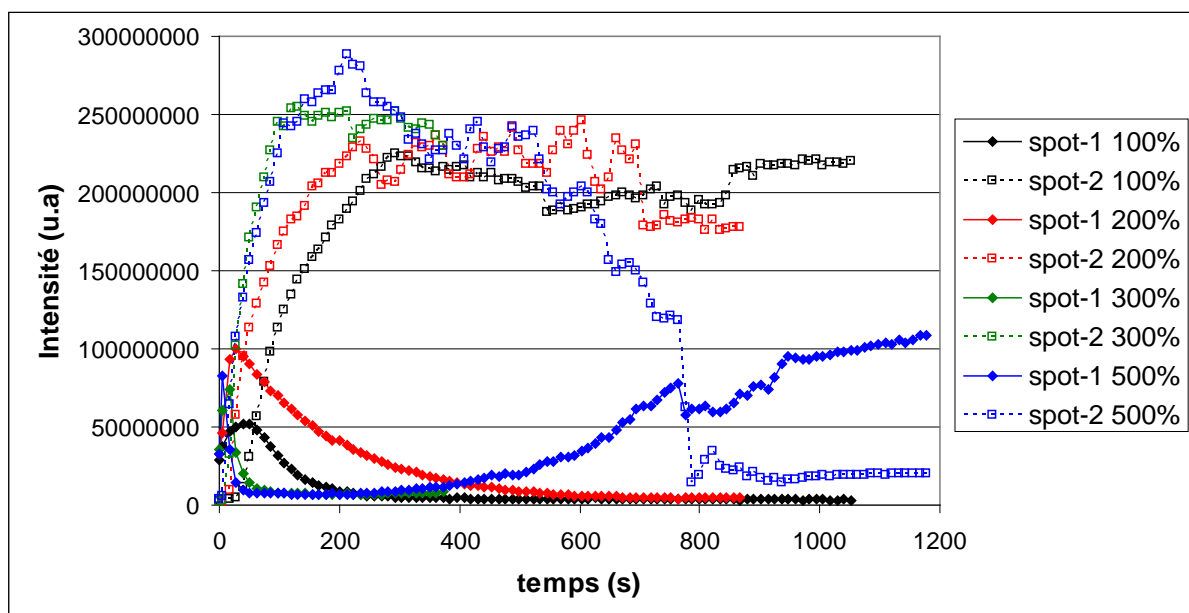


Figure III.31 : Evolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant des traitements LAOS à 145 °C ; 1 rad/s et différentes déformations. Les temps de LAOS à chaque déformation sont : **100 %** = 900 s ; **200 %** = 720 s ; **300 %** = 400 s ; **500 %** = 1000 s.

Pour toutes ces déformations on retrouve le comportement des spot-1 et spot-2 amenant à l'orientation des cylindres dans la direction du cisaillement avec le plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement. Cependant, là encore, le temps nécessaire à l'orientation des plans (100) diminue lorsque la déformation augmente jusqu'à être pratiquement immédiate avec l'orientation des cylindres à partir de 300 %. L'intensité maximale au plateau (spot-2) durant le *LAOS* n'augmente que légèrement lorsque l'on augmente la déformation. Ces différentes déformations semblent entraîner l'obtention de la même structure.

Cependant, à 500%, après le maximum, l'intensité du spot-2 diminue progressivement au profit de celle du spot-1. Il semble donc que, suite à une bonne orientation, le prolongement du *LAOS* conduise à la désorientation. On émet l'hypothèse d'une rupture de grains suivie d'une réorientation aléatoire des plans hexagonaux. A environ 800s on obtient une chute du spot-2. De plus, sur le cliché, non montré ici, on observe l'apparition à q^* de différents spots répartis tous les 60° . Ainsi un cisaillement trop important entraîne une structuration rapide suivie d'une désorganisation du fait d'instabilités créées par ce fort cisaillement. Il faut rappeler ici qu'à 140°C , une interprétation similaire a été faite concernant la mesure rhéologique du *LAOS* à 500 % (Figure III.27).

L'évolution du temps de structuration en fonction de la déformation appliquée lors du *LAOS*, obtenue à 145°C par les trois méthodes est portée sur la Figure III.32. Là encore, la diminution du temps de structuration lorsque la déformation augmente est clairement mise en évidence.

Dans la partie III.2.1, nous avons montré qu'augmenter la température à laquelle est appliqué le *LAOS* ralentit la structuration du matériau et que cela pourrait s'expliquer en considérant que la force motrice de la structuration est la différence de température $T_{\text{OOT}} - T$. Or nous avons vu lors l'étude bibliographique que la déformation a pour effet d'augmenter la T_{ODT} ¹³⁶. De la même manière, la T_{OOT} pourrait être augmentée par l'application d'un cisaillement. On peut donc conclure qu'augmenter la déformation lors d'un *LAOS* engendre une augmentation de la différence $T_{\text{OOT}} - T$ et donc accélère la structuration.

L'augmentation de la T_{OOT} par l'application d'un cisaillement sera discutée plus en détails lors du Chapitre V partie 2.

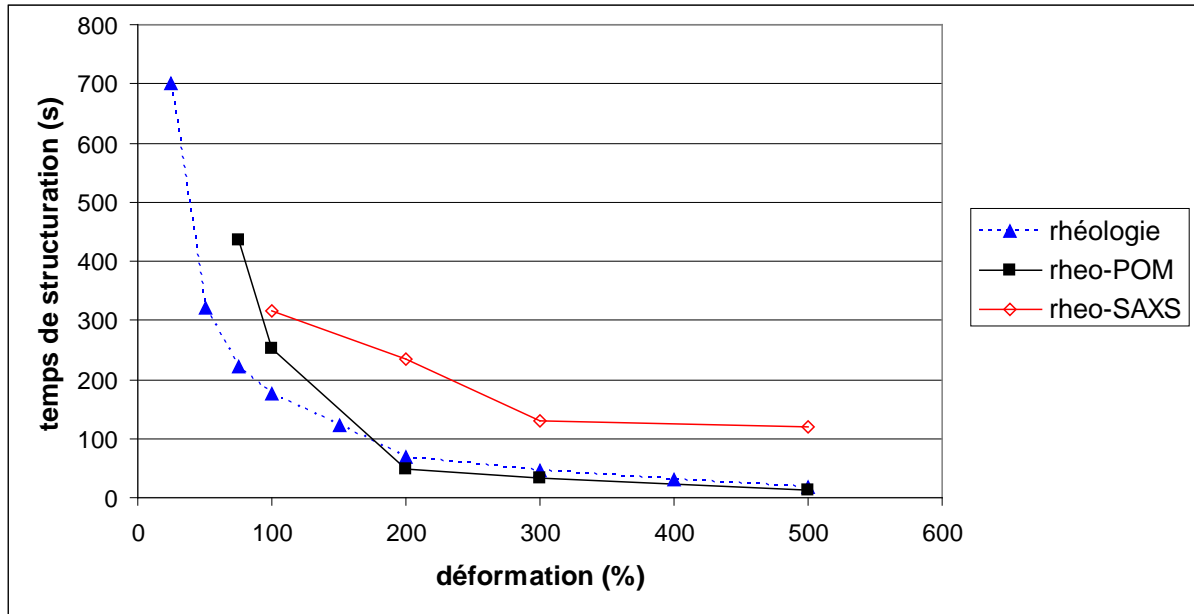


Figure III.32 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous LAOS à 145 °C ; 1 rad/s en fonction de la déformation appliquée.

Selon Oelschlaeger *et al.*⁹⁹, il convient de porter le temps de structuration en fonction de la déformation sur une échelle bi-logarithmique. Les Figures III.33 et III.34 montrent ce type de tracé respectivement pour les températures de 140 °C et 145 °C.

On constate sur les Figures III.33 et III.34 que le temps de structuration en fonction de la déformation est bien décrit par une loi puissance, $\tau \propto \gamma^{-X}$. Cependant, les exposants diffèrent légèrement selon la méthode de mesure. On obtient respectivement pour 140 °C et 145 °C ; en rhéologie -1.24 et -1.17 ; en microscopie -1.77 et -1.87 ; en rheo-SAXS -0.85 et -0.70.

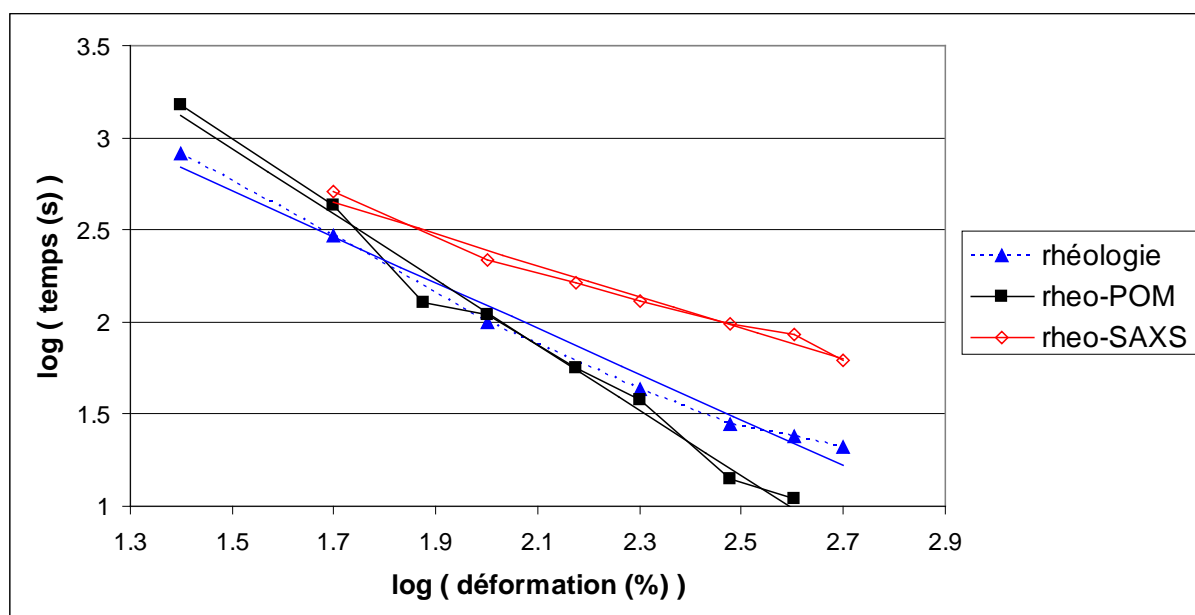


Figure III.33 : Evolution, en échelle bi-logarithmique, du temps de structuration en fonction de la déformation lors d'un LAOS à 140 °C ; 1 rad/s.

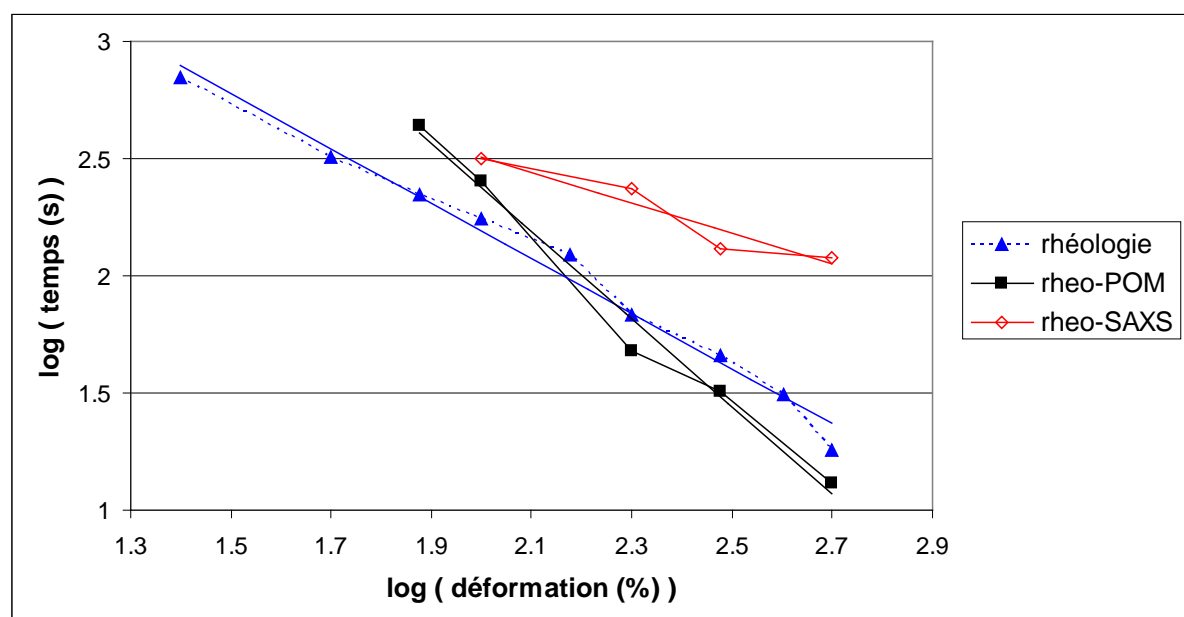


Figure III.34 : Evolution, en échelle bi-logarithmique, du temps de structuration en fonction de la déformation lors d'un LAOS à 145 °C ; 1 rad/s.

III.3.2 Influence de la déformation sur la structure finale :

La Figure III.35 montre les balayages en fréquence obtenus à la suite de *LAOS* effectués à 140 °C et différentes déformations.

On remarque tout d'abord que, dès 25 % de déformation, le traitement *LAOS* modifie le comportement rhéologique du matériau. On note une diminution progressive des modules et une augmentation du pic de tan-delta entre 25 % et 100 % de déformation que l'on assimile à un perfectionnement de l'orientation de la structure lorsque l'on augmente la déformation. Pour les déformations de 100 % à 400 % les courbes sont assez similaires. La nanostructure obtenue semble être la même dans cette plage de déformation.

A partir de 500 % de déformation. Les modules G' et G'' diminuent à hautes fréquences et leur écart s'affaiblit progressivement à basses fréquences, avec l'augmentation de la déformation. Cela revient à dire que les courbes de tan-delta diminuent. Nous pouvons interpréter ces résultats comme étant une diminution de la qualité de l'alignement des cylindres à trop forte déformation.

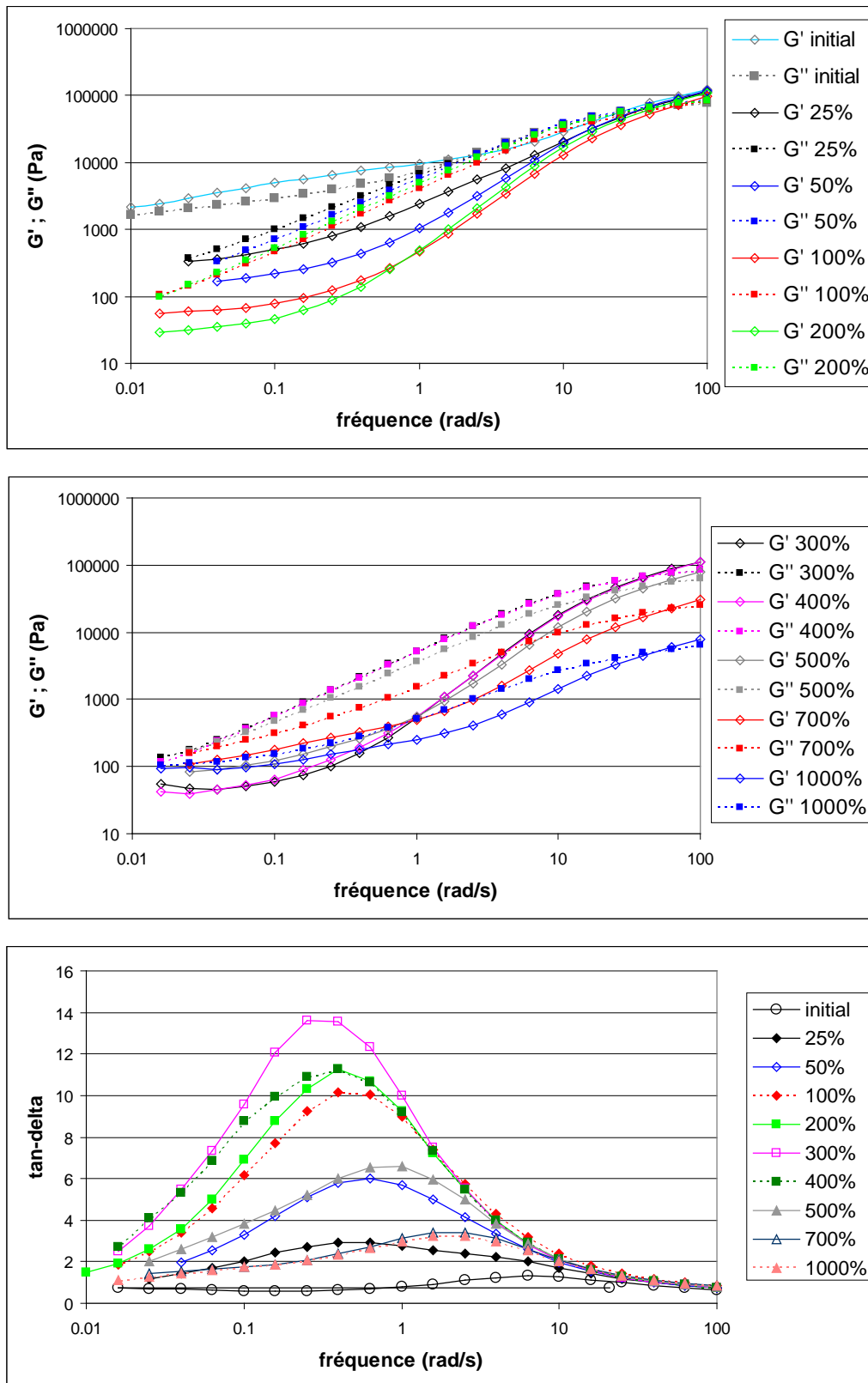


Figure III.35 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) ; lors de balayages en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant l'expérience sont effectués à 140 °C ; 1 rad/s et différentes déformations.

Le même type d'expériences a été effectué pour une température de 145 °C. Les balayages en fréquence à 145 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS sont présentés Figure III.36.

Là aussi, une déformation de 25 % appliquée durant le LAOS suffit à modifier le comportement rhéologique du matériau. Le croisement de G' et G'' aux basses fréquences disparaît et les modules commencent à diminuer.

Entre 25 % et 100 % on observe également une diminution progressive des modules et une augmentation du pic tan-delta.

Pour des déformations de 100 % à 300 % le profil rhéologique reste sensiblement le même et le pic de tan-delta est élevé.

Pour 400 % et 500 % on observe un changement de comportement avec un rapprochement des valeurs de G' et G'' à basse fréquence (en dessous de 1 rad/s), voire une remontée des modules pour 500 %.

En conclusion, pour les deux températures, il existe une plage optimale de déformation entre 100 % et 300 % permettant une bonne orientation des cylindres dans la direction du cisaillement. La plage de déformation optimale semble un peu plus large pour une température de 140 °C. Si la déformation est trop faible, seule une partie des cylindres s'oriente. Pour une déformation trop importante le comportement rhéologique indique une moins bonne orientation finale. Le résultat corrobore ceux obtenus en SAXS qui montraient qu'à 500 % de déformation, les cylindres commencent à s'aligner puis se désorientent si le LAOS est prolongé.

Ainsi, pour une fréquence de 1 rad/s, les résultats des expériences rhéologiques et ceux des expériences SAXS conduisent à définir une plage de déformation optimale entre 100 % et 300 % dans laquelle les cylindres sont orientés dans la direction du cisaillement avec le plan (100) de l'hexagone très rapidement orienté dans le plan de cisaillement.

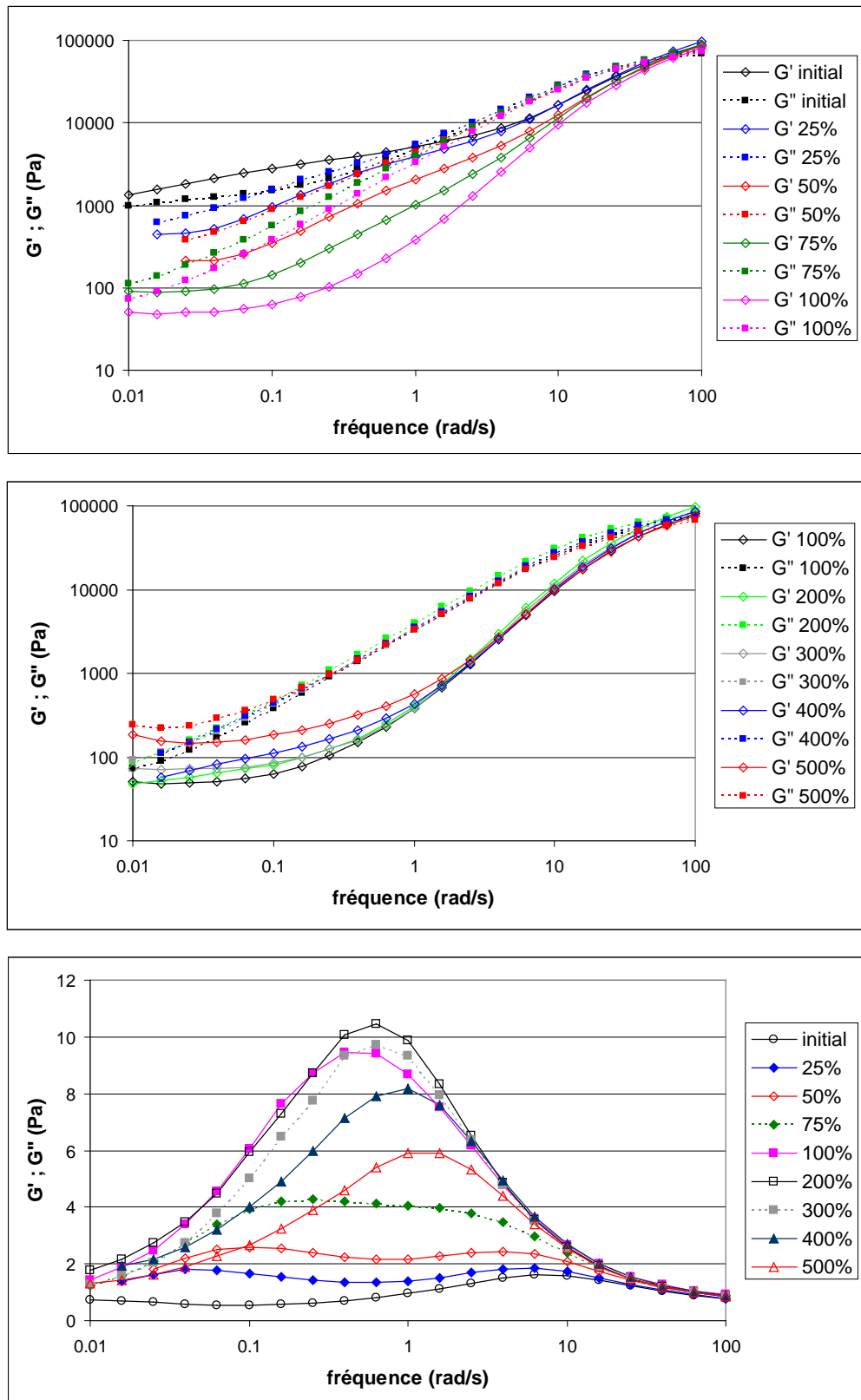


Figure III.36 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) ; lors de balayages en fréquence à 145 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant ces expériences sont effectués à 145 °C ; 1 rad/s et différentes déformations

III.4 Influence de la fréquence appliquée lors d'un LAOS, sur la structuration du SIS-17% et sa cinétique :

III.4.1 Influence de la fréquence sur la cinétique de structuration :

La figure III.37 montre l'évolution de G'' durant des LAOS à différentes fréquences comprises entre 0.5 rad/s et 15 rad/s pour une température de 140 °C et une déformation de 100 %.

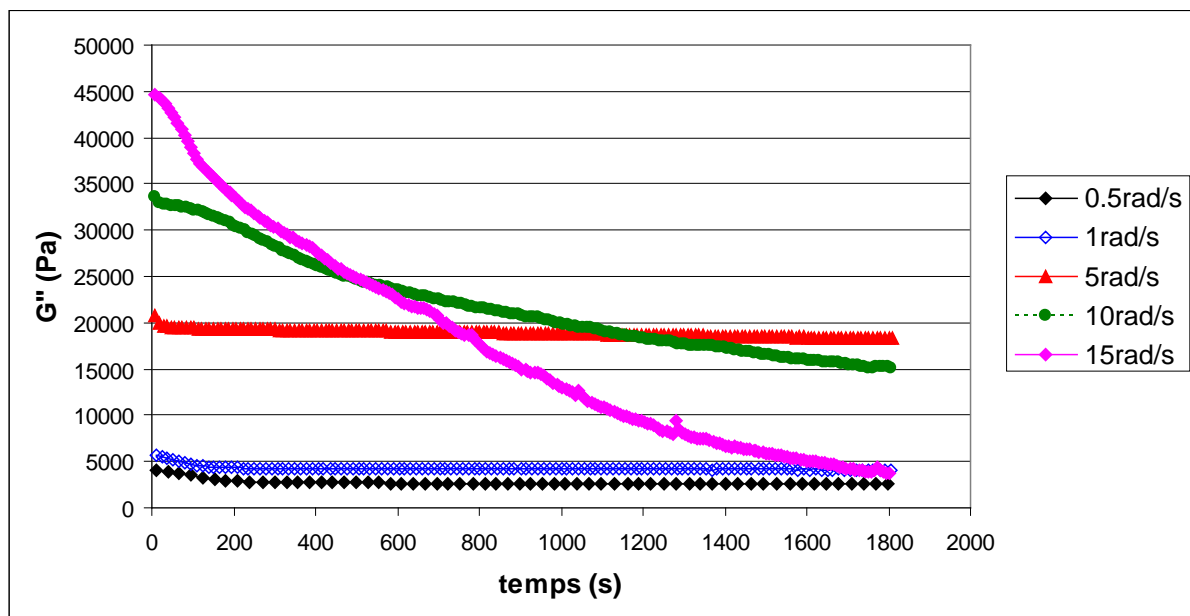


Figure III.37 : Evolution de G'' durant des traitements LAOS à 140°C ; 100% de déformation ; à différentes fréquences.

Tout d'abord, comme attendu, nous pouvons remarquer que le module à $t = 0$ s augmente avec la fréquence.

Le comportement de G'' pour les fréquences de 0.5 rad/s ; 1 rad/s et 5 rad/s indique que la structuration se fait dans de bonnes conditions : diminution de G'' puis stabilisation.

A 10 rad/s on observe une chute de G'' très rapide puis une stabilisation jusqu'à 100 s, suivie d'une diminution pour la suite de l'expérience. On peut donc admettre qu'il se produit un alignement très rapide suivi d'une disparition graduelle de cette structure.

A 15 rad/s on observe une diminution progressive de G'' tout au long de l'expérience.

Il est donc possible de déterminer un temps de structuration pour les fréquences de 0.5 rad/s à 10 rad/s. Pour déterminer le temps de structuration à 10 rad/s nous avons considéré les 100 premières secondes d'expérience comme étant la structuration.

L'effet de la fréquence sur la cinétique de structuration a aussi été analysé par rheo-POM pour une température fixée à 142 °C et une déformation de 100 %. A partir des évolutions de l'intensité transmise (non montrées ici) les temps de demi-structuration ont été déterminés comme décrit dans la partie III.1.2.

L'effet de la fréquence a aussi été suivi en rheo-SAXS, à 140 °C pour une déformation de 100 %. La Figure III.38 montre l'évolution de l'intensité au spot-1 et spot-2 durant et après des traitements LAOS sur la gamme de fréquence ; 0.1 rad/s à 10 rad/s.

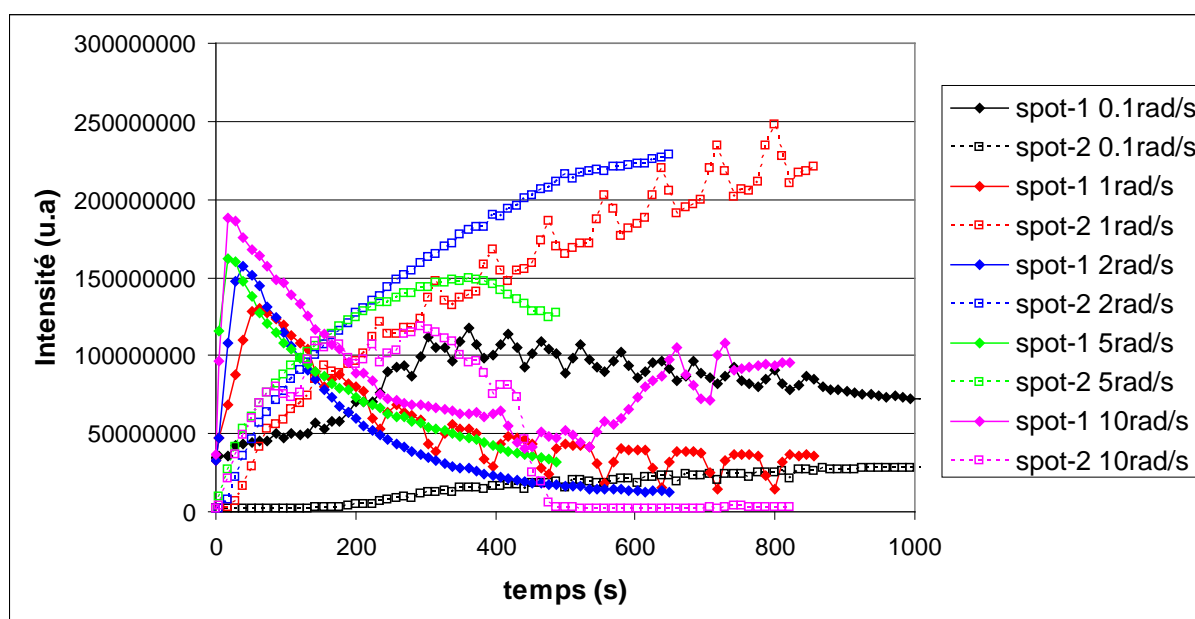


Figure III.38 : Evolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant des traitements LAOS à 140 °C ; 100 % de déformation et fréquence variable. Les temps de LAOS à chaque déformation sont :
0.1 rad/s = 900 s ; 1 rad/s = 900 s ; 2 rad/s = 500 s ; 5 rad/s = 500 s ; 10 rad/s = 753 s.

Comme on peut le constater une fréquence de 0.1 rad/s, dans les conditions fixées, n'est pas suffisante pour induire une grande modification de la structure de ce copolymère. L'intensité des spot-1 et spot-2 n'évolue que très peu. De plus, on ne peut pas réellement parler de spot-1, à q^* car l'intensité reste répartie sur tout le cercle avec une légère tendance à se concentrer

aux équateurs comme montré sur la Figure III.39. En revanche des spot-2 se distinguent plus clairement. On en déduit que les cylindres ne s'orientent que très peu. Seule une quantité relativement faible s'oriente dans la direction de cisaillement.



Figure III.39 : Cliché SAXS du SIS-17% suite à un LAOS ; 140 °C ; 100 % ; 0.1 rad/s.

De 1 rad/s à 10 rad/s le comportement en début de sollicitation est celui, déjà décrit précédemment, qui aboutit à une orientation privilégiée des cylindres dans la direction de cisaillement et des plans (100) de l'hexagone dans le plan de cisaillement.

De plus, on constate que pour 2 rad/s, la structure hautement orientée est conservée à l'arrêt du cisaillement et l'intensité du spot-2 continue même d'augmenter. Ce phénomène montre que la structuration continue après l'arrêt du LAOS. Cet aspect sera rediscuté plus loin.

Pendant toute la durée du LAOS à 5 rad/s, le comportement est classique avec une légère chute d'intensité du spot-2 en fin de sollicitation.

Pour une fréquence de sollicitation de 10 rad/s, on observe encore un profil initial classique : montée du spot-1 suivi d'une chute de celui-ci avec une augmentation de l'intensité du spot-2. Cependant à partir d'environ 300s de LAOS ce comportement change. Le spot-2 disparaît progressivement après s'être scindé et réparti sur plusieurs angles azimutaux. Ce résultat est tout à fait cohérent avec ceux de rhéologie qui, pour la même fréquence, montraient une destruction à partir d'une centaine de secondes de LAOS.

Encore une fois, la présence d'une gamme optimale est mise en évidence. Une fréquence trop faible n'entraînant pas d'orientation tandis qu'une fréquence trop importante aura tendance à rapidement détruire ce qu'elle aura créé.

La Figure III.40 montre les temps caractéristiques de la structuration obtenus avec les trois méthodes. Ceux obtenus en SAXS ont été portés malgré la difficulté pour les déterminer.

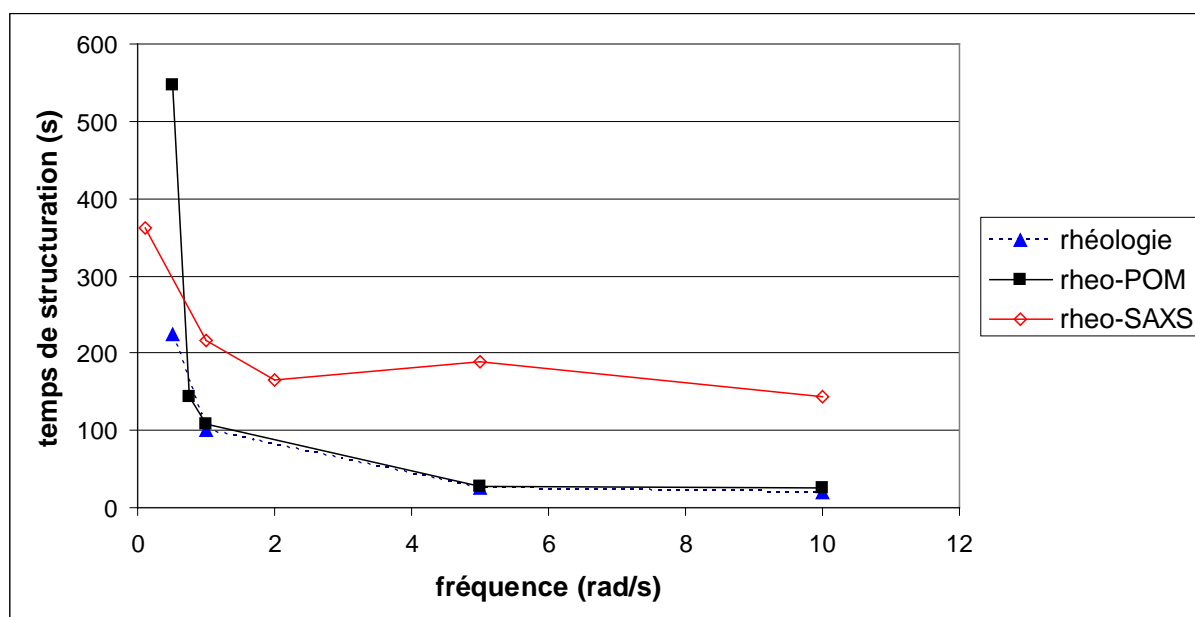


Figure III.40 : Evolution du temps de structuration du SIS-17% sous LAOS 100% ; 140°C en rhéologie et rheo-SAXS ; 142 °C en microscopie ; en fonction de la fréquence de sollicitation obtenu par les trois techniques expérimentales.

Le temps de structuration décroît nettement lorsque la fréquence de sollicitation augmente.

La Figure III.41. reprend la Figure III.40 en échelle bi-logarithmique.

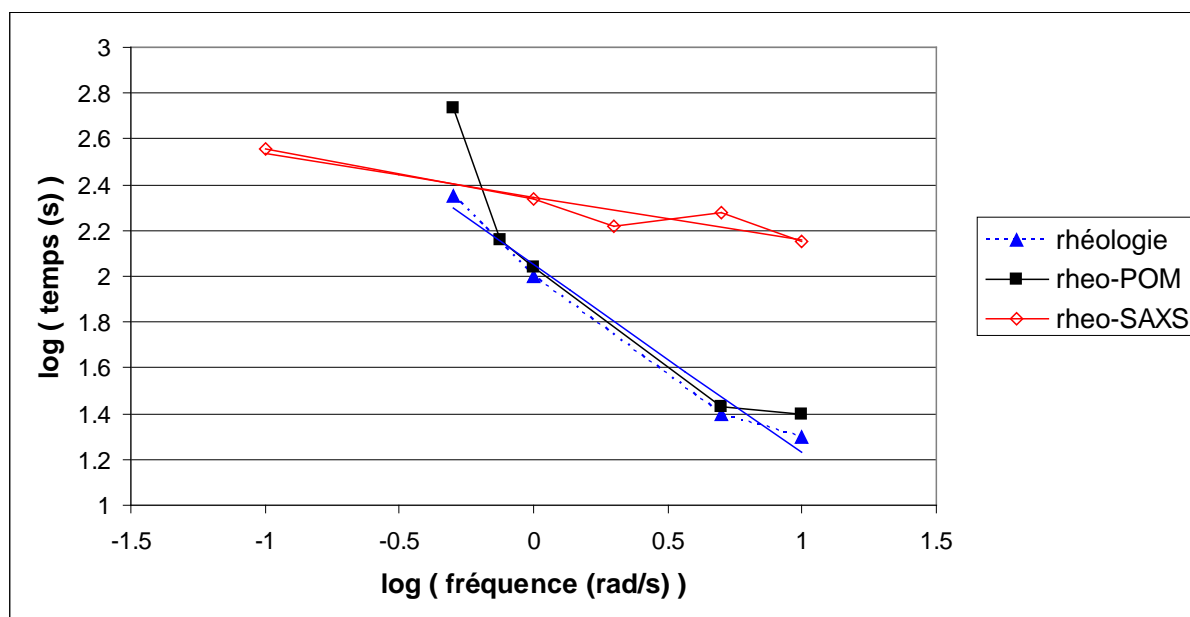


Figure III.41 : Evolution, en échelle bi-logarithmique, du temps de structuration en fonction de la fréquence de sollicitation appliquée lors d'un LAOS à 140 °C ; 100 % de déformation.

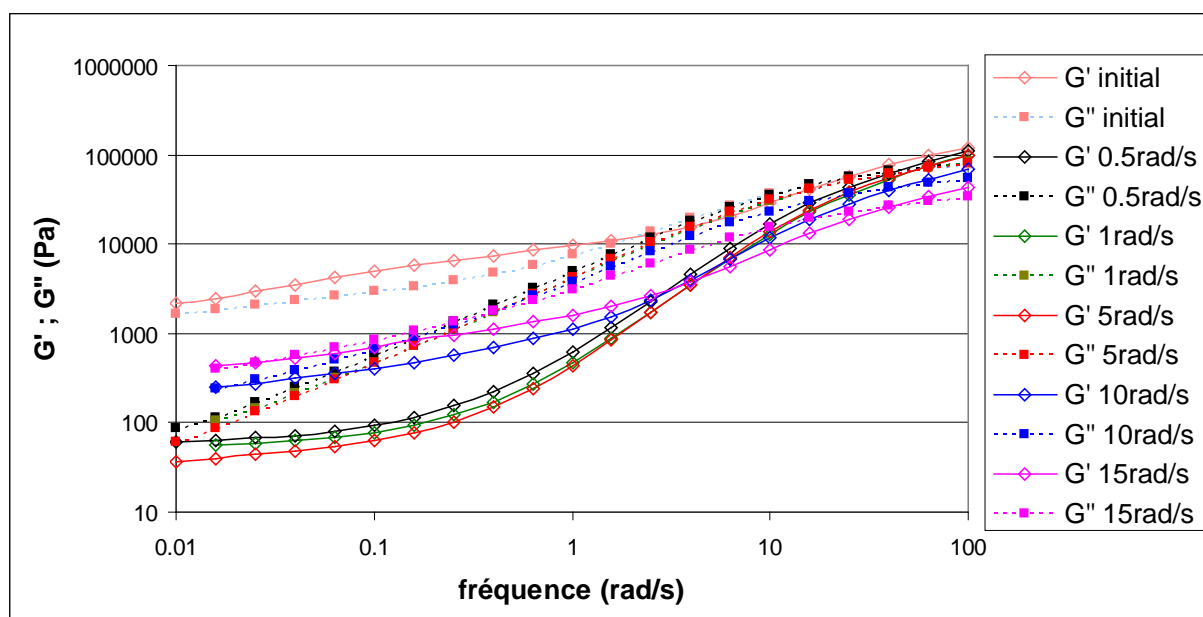
Une loi puissance entre le temps de structuration et la fréquence est obtenue pour la rhéologie, l'exposant est de -0.81. Le SAXS montre également ce comportement avec un exposant de - 0.20. Cependant au vu de la difficulté à déterminer les temps de structurations, ce résultat est à prendre avec précaution. Les résultats obtenus ici par rheo-POM ne suivent pas une loi puissance.

III.4.2 Influence de la fréquence sur la structure finale :

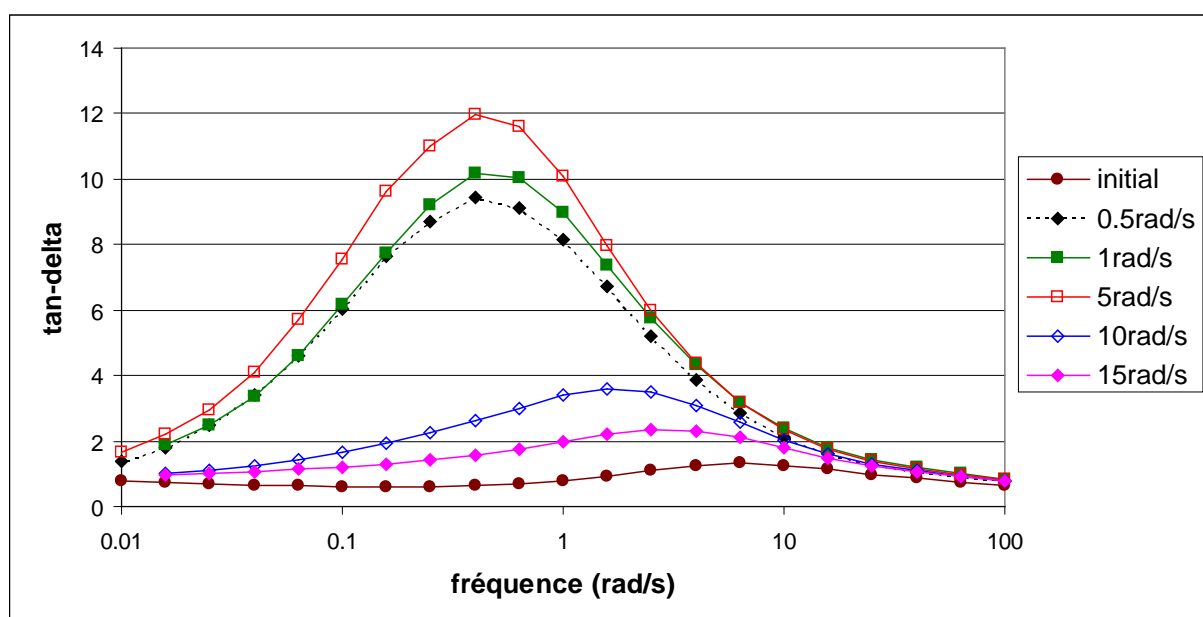
La figure III.42 montre les balayages en fréquence obtenus après des *LAOS* à 140 °C ; 100% de déformation et différentes fréquences.

Pour des fréquences de 0.5 rad/s, 1 rad/s et 5 rad/s, le matériau apparaît orienté ; écart important entre G' et G'' . On remarque cependant une légère chute des modules quand la fréquence augmente dans cette gamme.

En revanche pour 10 rad/s et 15 rad/s le comportement rhéologique est différent. Il est modifié par rapport au profil initial. Cependant, les modules sont plus importants à basses fréquences mais plus faibles à hautes fréquences comparativement à un profil rhéologique « optimal ». On ne peut donc pas considérer qu'il y a une orientation macroscopique des cylindres. De plus, on observe un croisement de G' et G'' à environ 0.02 rad/s durant le balayage en fréquence. Ainsi, de manière analogue à la déformation, une trop haute fréquence ne permet pas l'orientation macroscopique du matériau.



a)



b)

Figure III.42 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) lors de balayages en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant ces expériences sont effectués à 140 °C ; 100 % de déformation et différentes fréquences.

Ainsi, la rhéologie indique que pour la gamme de fréquence 0.5 rad/s à 5 rad/s, le copolymère voit ses cylindres s'orienter dans la direction du cisaillement. De plus, comme indiqué dans la partie précédente, le SAXS confirme ces résultats en précisant une orientation préférentielle des plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement.

A une fréquence de 10 rad/s le SAXS montre une orientation des cylindres et des plans en début d'expérience puis une « destruction » de l'alignement des plans tout en conservant l'alignement des cylindres. La rhéologie montre également un changement de comportement à partir de cette fréquence.

III.5 Autres méthodes thermomécaniques permettant la structuration du SIS-17% :

III.5.1 Structuration pas Short-Time-Shear (STS) :

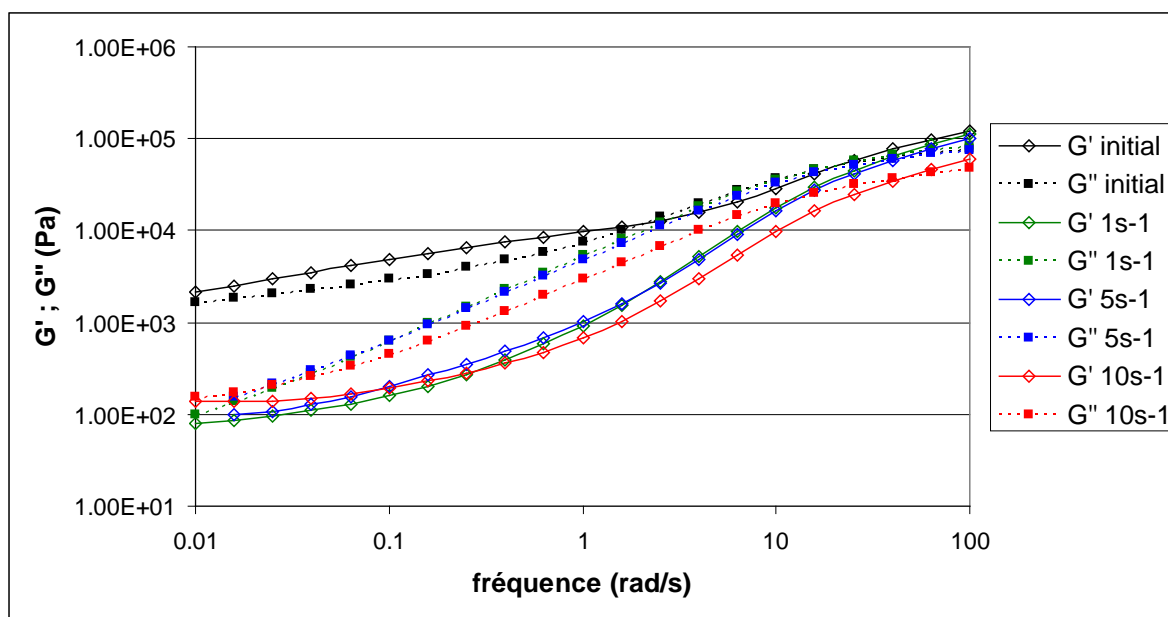
Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet d'un cisaillement simple continu sur le comportement rhéologique du SIS-17% afin de conclure sur d'éventuelles modifications de la nanostructure du matériau. Cette étude se veut moins exhaustive que celle concernant le *LAOS*. En rhéologie, les expériences ont été faites en géométrie cône/plan. Le *STS* se caractérise par la température, la vitesse de cisaillement (s^{-1}) et la durée de cisaillement. Pour ces expériences, la température a été fixée à 140 °C et la durée de *STS* à 90 s.

L'effet de la vitesse de cisaillement lors du *STS* sur le comportement rhéologique post-*STS* est montré sur la Figure III.43.

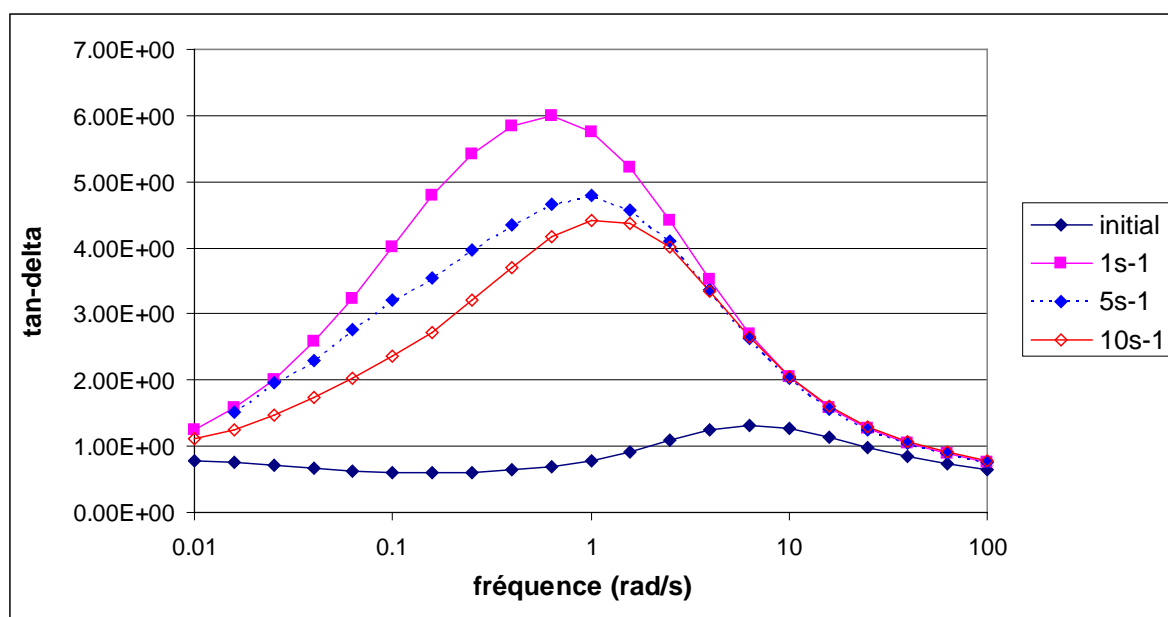
On remarque un changement de comportement de G' ; G'' et $\tan\delta$ à la suite d'un *STS* et ce, quelque soit la vitesse de cisaillement imposée.

Pour $1 s^{-1}$ et $5 s^{-1}$ on constate une chute de G' et G'' et une disparition du croisement vers 1 rad/s. On peut en conclure un alignement des cylindres dans la direction du cisaillement.

Pour $10 s^{-1}$ les mêmes phénomènes sont observés mais dans une moindre mesure. De plus les modules à haute fréquence sont également plus faibles. Manifestement, cette vitesse de cisaillement est trop importante et n'engendre pas une structuration optimale, de façon analogue à une fréquence et/ou une déformation trop importante en *LAOS*.



a)



b)

Figure III.43 : Evolution de G' et G'' (a) et $\tan\delta$ (b) lors de balayages en fréquence à 140 °C ; 5 % de déformation, post-STs. Les STs précédant l'expérience sont effectués à 140 °C durant 90 s à différentes vitesses de cisaillement.

Si l'on compare le comportement rhéologique pour les vitesses de cisaillement les plus faibles à celui post-*LAOS* en conditions optimales, on remarque que la diminution des modules est moins prononcées pour les *STS*. Il semble donc, en se basant sur les résultats rhéologiques, que ce type de traitement thermomécanique engendre un moins bon alignement des cylindres.

Pour approfondir cette étude, des expériences en rheo-POM ont été effectuées. La Figure III.44 montre l'évolution de l'intensité transmise avant, durant et après le *STS* à 140 °C ; 5 s⁻¹ ; 90 s.

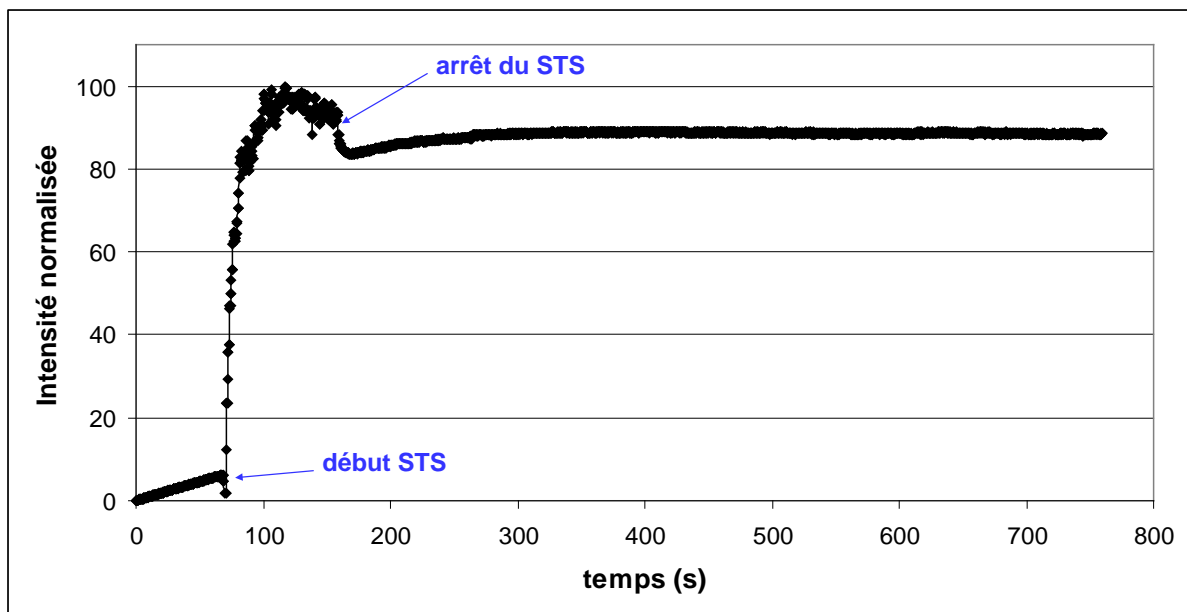


Figure III.44 : Evolution de l'intensité normalisée transmise par le SIS-17%, durant un *STS* à 140°C à une vitesse de 5 s⁻¹ durant 90 s.

Tout d'abord, le *STS* a pour effet d'accroître l'intensité transmise, donc d'augmenter l'anisotropie du matériau, donc d'orienter les cylindres. Durant les 50 premières secondes l'intensité augmente fortement puis va stagner, voire légèrement baisser, durant les 40 secondes suivantes. On peut donc tirer de cette expérience un temps de structuration pour des conditions thermomécaniques particulières, ici $t = 50$ s. A l'arrêt du *STS*, l'intensité décroît légèrement puis augmente plus progressivement jusqu'à atteindre un palier. La légère décroissance à l'arrêt du *STS* peut être attribuée à la relaxation moléculaire (ce phénomène se

produirait avec un homopolymère). On peut rappeler à cet égard que lors des expériences *LAOS*, l'intensité présentait une variation périodique qui se superposait à l'évolution globale, et seule cette dernière est due à l'orientation des cylindres. Après cette relaxation moléculaire, il apparaît donc que l'alignement des cylindres se poursuit.

III.5.2 Structuration par Impulsion :

Cette possible réorganisation post-*STS* a soulevé la question suivante : que se passe-t-il si l'on stoppe le cisaillement avant la fin de la structuration ?

Nous avons fixé des conditions conduisant *a priori* à un temps de structuration relativement long : haute température ; 145 °C et faible vitesse de cisaillement ; 0.1 s⁻¹ durant 60 s. La figure III.45 montre l'évolution de l'intensité normalisée, transmise par le matériau durant et après ce *STS* en rheo-POM.

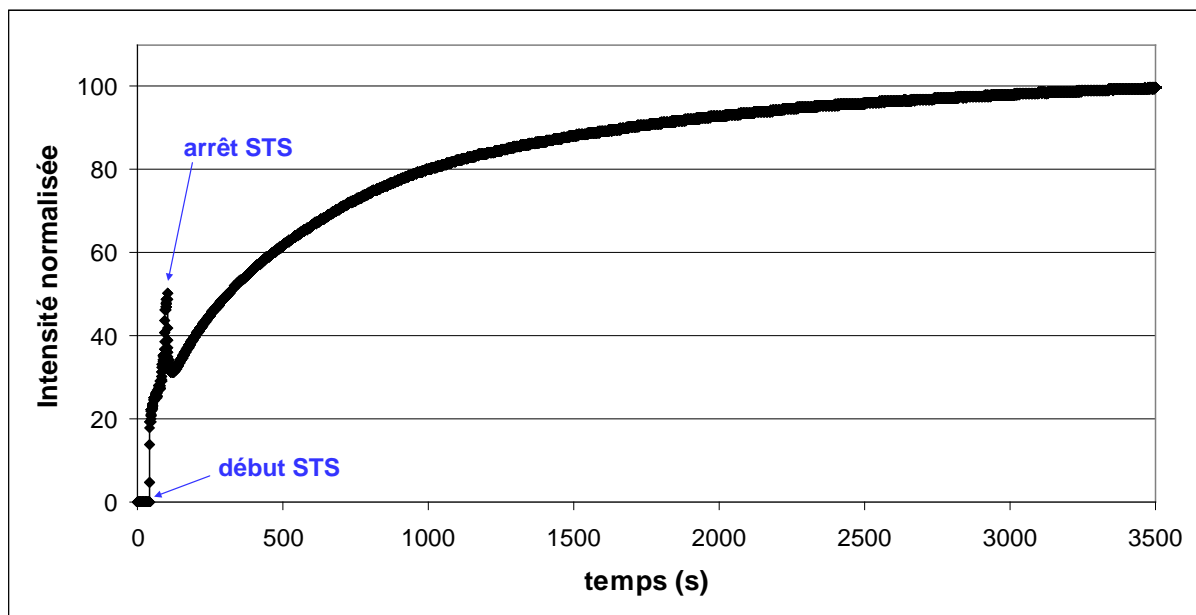


Figure III.45 : Evolution de l'intensité normalisée, transmise par le SIS-17%, durant et après un STS ; 0.1 s⁻¹ ; 60 s à 145 °C

Comme attendu, l'intensité augmente durant le traitement *STS*, attestant le début de l'orientation des cylindres. Le cisaillement est stoppé avant d'atteindre le pallier et l'intensité chute brutalement. L'échantillon est ensuite maintenu à 145 °C. L'intensité transmise

continue d'augmenter d'abord rapidement puis plus lentement. Cette augmentation de l'intensité est interprétée comme un prolongement de la structuration post-STS.

Néanmoins, comparativement à une expérience sans arrêt prématuré du cisaillement, le temps de structuration est ici plus important.

Ce phénomène n'est pas sans rappeler la nucléation/croissance. Cependant, comme expliqué dans le chapitre bibliographique le mécanisme d'alignement des structures qui aujourd'hui fait foi, est la rotation des grains qui engendre un positionnement des cylindres parallèles au plan de cisaillement. On imagine donc que lors du STS ce mécanisme se produit de façon incomplète du fait de l'arrêt prématuré du cisaillement. Toutefois, après l'arrêt du cisaillement, ce mécanisme de rotation des grains apparaît moins réaliste. Par conséquent, la poursuite de l'alignement se fait manifestement selon un autre mécanisme qui pourrait être basé les « kink band » (Cf. partie bibliographique). On aurait alors des portions de grains qui s'orienteraient pendant le cisaillement. Les parties ainsi pré orientées (points de nucléation) pourraient croître après la fin du cisaillement comme schématisé sur la Figure III.46. Il est difficile, de par ces simples résultats en microscopie, de confirmer cette hypothèse.

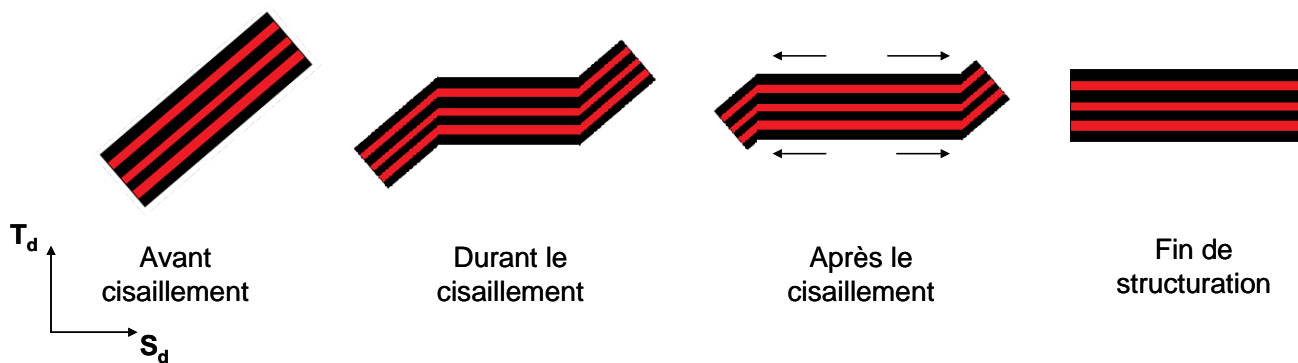


Figure III.46 : Schématisation de l'orientation par croissance des « kink band ».

Il est par ailleurs intéressant de noter que ce phénomène peut-être observé dans le cadre d'un LAOS.

En se basant sur les résultats obtenus précédemment sur les cinétiques de structuration, nous avons effectué des LAOS ; 200 % ; 1 rad/s que l'on a stoppés soit un peu avant le temps de demi-structuration ($t_{1/2}$), soit après $t_{1/2}$. Le matériau est ensuite laissé en condition isotherme. La Figure III.47 montre les résultats obtenus.

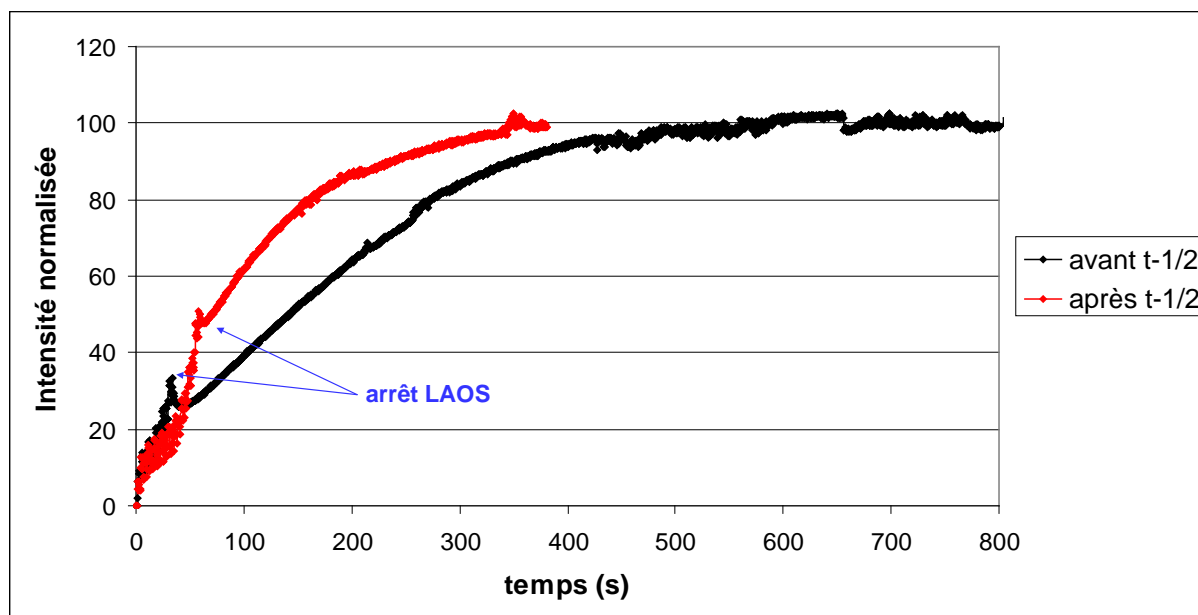


Figure III.47 : Evolution de l'intensité, transmise par le SIS-17%, normalisée, durant et après un LAOS à 145 °C ; 200 % ; 1 rad/s ; interrompu prématurément avant et après $t_{1/2}$.

On remarque que dans les deux cas l'intensité continue d'augmenter après l'arrêt du LAOS. Ce phénomène met encore une fois en évidence une structuration post-cisaillement. On peut remarquer que cette structuration est plus rapide lorsque l'on stoppe le LAOS plus tardivement. On peut imaginer une création de points de nucléation plus nombreux.

Des expériences similaires ont été menées en rheo-SAXS. La Figure III.48 montre l'évolution de l'intensité des spot-1 et spot-2 durant et après un STS à 140 °C ; à une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} durant 18 s.

Durant le cisaillement l'intensité du spot-1 augmente puis chute dès son arrêt jusqu'à « disparaître ». En revanche l'intensité du spot-2 augmente tout au long de l'expérience. Le SIS-17 % s'oriente donc dans la direction du cisaillement avec une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement et ce, par simple maintien de la température. Ce résultat confirme ce qui a été observé en microscopie optique.

Cela est en accord avec notre hypothèse de création de « germes » sous la forme de parties de grains orientées qui croitraient par la suite, à la manière de germes cristallins lors de la cristallisation dans les polymères.

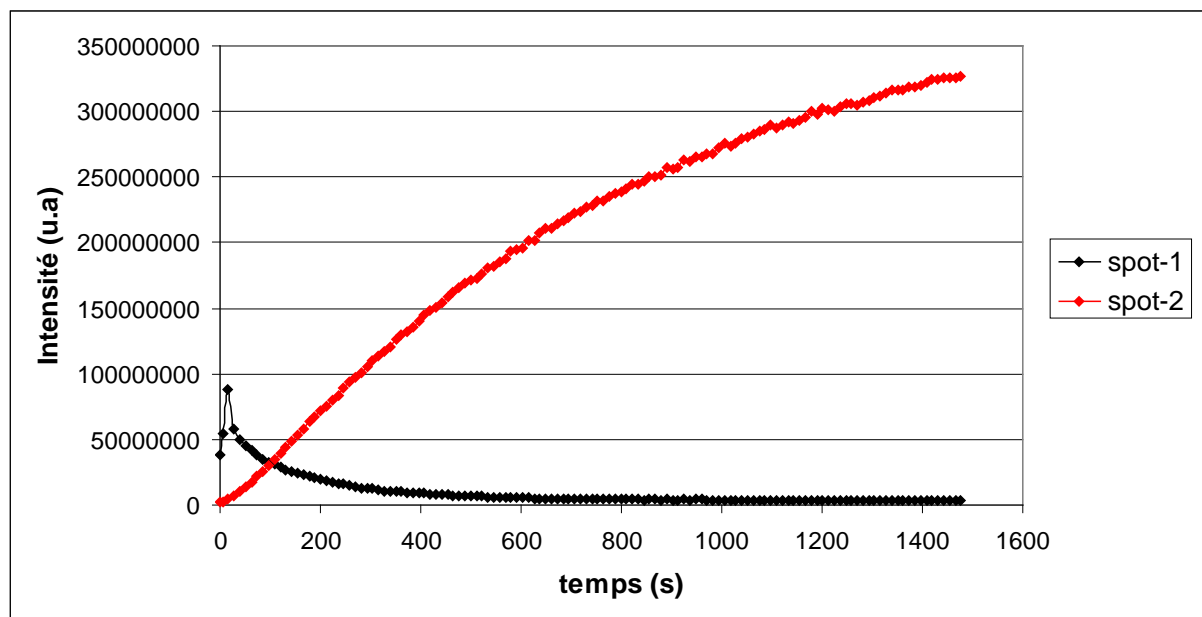


Figure III.48 : Evolution de l'intensité des spot-1 et -2 durant et après un STS à 140 °C ; une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} ; durant 18 s.

Conclusions :

Le SIS-17% est un copolymère présentant une morphologie initiale *HEX*, composée de grains orientés de façon isotrope, qu'il est possible d'aligner sous l'application d'un cisaillement contrôlé. La rhéologie, la rheo-POM et le rheo-SAXS s'avèrent être des outils intéressants et complémentaires pour étudier les modifications structurales induites par des contraintes thermomécaniques ainsi que leurs cinétiques.

La présence d'une transition ordre-ordre à environ 160 °C a été confirmée lors de cette étude. Les trois techniques utilisées se sont révélées sensibles et complémentaires pour analyser les différents phénomènes possibles pour un copolymère à blocs.

Une structure *HEX* optimale a été identifiée, c'est un alignement macroscopique des cylindres suivant la direction du cisaillement avec les plans (100) de l'hexagone orientés parallèlement au plan de cisaillement. L'influence des paramètres de *LAOS* que sont la température, l'amplitude de déformation et la fréquence de sollicitation a été étudiée.

Pour une déformation et une fréquence fixes, augmenter la température à laquelle est appliqué le *LAOS* va augmenter le temps de structuration. La structure finale obtenue dépend

également de la température, la plage de 140 °C à 145 °C semble être la plus judicieuse pour avoir un bon alignement des cylindres.

Les températures de 140 °C et 145 °C ont été retenues et l'influence de la déformation du *LAOS* a été étudiée à fréquence de sollicitation fixe. Le temps de structuration diminue lorsque la déformation augmente. Cette évolution est décrite par une loi puissance. L'exposant varie d'une technique à l'autre mais reste cohérent entre les deux températures. Les effets de la déformation, de la fréquence ou de la température sur la cinétique de structuration peuvent être rassemblés dans un même paramètre qui est la différence entre la T_{OOT} moins la température d'expérience ($\Delta T = T_{OOT} - T$). Ainsi ΔT peut être augmentée soit en abaissant la température de structuration (T), soit en augmentant la T_{OOT} grâce à la déformation et/ou la fréquence.

L'existence d'une plage de déformation permettant l'obtention de la structure optimale a été identifiée. En dessous de 100 %, l'orientation n'est que partielle. Elle s'améliore cependant avec l'augmentation de la déformation. Au dessus de 500 % le matériau ne s'oriente pas ou alors la structure s'oriente très rapidement mais est détruite par une exposition prolongée au cisaillement.

De façon similaire, des plages de fréquences de sollicitation optimales sont identifiées. Lorsque la fréquence augmente, les temps de structurations diminuent. Une loi puissance décrit ce comportement, du moins pour les résultats obtenus en rhéologie et en rheo-SAXS.

Il est donc possible de trouver des conditions thermomécaniques permettant l'obtention d'une structure macroscopiquement orientée.

Concernant les mécanismes, une orientation préliminaire des cylindres suivie d'une orientation des plans est détectée à relativement faibles déformations ou fréquence, tandis que lorsque ces paramètres augmentent, la première étape tend à disparaître au profit d'une orientation directe des cylindres avec les plans (100) orientés parallèlement au plan de cisaillement.

Il est également possible d'aligner les cylindres par application d'un *STS*. De la même manière qu'une *LAOS*, on a pu montrer qu'il existe une plage de vitesse de cisaillement optimale pour obtenir une structuration marquée.

Dans les deux cas (*LAOS* et *STS*), lorsque le cisaillement est arrêté au cours de l'orientation du matériau, une structuration post-cisaillement est observée. Cette observation laisse penser à un mécanisme de nucléation-croissance à partir de domaines orientés par le cisaillement de type *kink band*.

Chapitre IV :

Analyse *post-mortem* du SIS-17%

Introduction :	163
IV.1 Préparation des échantillons et analyse SAXS :	163
IV.1.1 Orientation du SIS-17% :	163
IV.1.2 Préparation des expériences SAXS post-mortem :	165
IV.2 Influence de la température sur la morphologie finale du SIS-17% :	167
IV.3 Influence de la déformation sur la morphologie finale du SIS-17% :	173
IV.4 Influence de la fréquence sur la morphologie finale du SIS-17% :	188
Conclusions :	191

Introduction :

Dans le chapitre précédent, le comportement sous cisaillement simple du SIS-17% a été étudié par rhéologie, rheo-microscopie optique et rheo-SAXS. Cette étude nous a permis de comprendre l'évolution de la structure *HEX* du copolymère *in-situ*. L'influence des différents paramètres thermomécaniques qui interviennent dans la structuration a été analysée et des conditions particulières sont ressorties pour obtenir une orientation macroscopique optimale de l'échantillon. Cette morphologie, décrite par rhéologie et confirmée par SAXS, est une orientation macroscopique des cylindres dans la direction du cisaillement avec une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement. On peut considérer que l'échantillon se présente sous forme d'un unique grain macroscopique. Quelques hypothèses concernant les mécanismes mis en jeu lors de cette orientation ont également été émises. Nous avons notamment pu voir un certain lien entre les orientations imparfaites et les étapes amenant à une orientation complète. Afin d'approfondir cette analyse, il est intéressant d'étudier le SIS-17% présentant ces diverses nanostructures dans les trois directions. Cependant, étant donné notre dispositif expérimental, ce type d'analyse ne peut être fait *in-situ*.

Dans ce chapitre nous allons étudier le SIS-17% sur des échantillons *post-mortem* ayant subi divers traitements thermomécaniques. Dans un premier temps nous détaillerons la préparation des échantillons en vue de leur analyse. Ensuite nous nous intéresserons à l'étude SAXS sur ces échantillons en nous efforçant d'analyser les trois directions. Le but de cette étude est d'une part d'avoir accès à des données morphologiques dans les trois directions sur des échantillons de tailles raisonnable et d'autres part d'essayer de comprendre les mécanismes d'orientation qui permettent de passer d'une structure composée de grains multiples orientés de façon isotrope à un grain unique où les cylindres sont orientés dans la direction du cisaillement avec les plans (100) de l'hexagone orientés parallèlement au plan de cisaillement.

IV.1 Préparation des échantillons et analyse SAXS :

IV.1.1 Orientation du SIS-17% :

Nous avons préparé des échantillons grâce à divers traitements thermomécaniques. Le *LAOS* reste la technique d'orientation privilégiée. Les conditions de température sont dans la gamme de 135 °C à 147 °C, la déformation appliquée (γ_0) de 25 % à 500 %, et la fréquence de 1 rad/s à 40 rad/s. Le tableau IV.1 décrit l'ensemble des échantillons étudiés dans ce chapitre.

Température (°C)	Déformation (%)	Fréquence (rad/s)	Temps de solicitation (s)	Epaisseur de l'échantillon (mm)	Déformation réelle moyenne (%)
135	100	1	900	1.799	92
140	100	1	900	1.609	92
142	100	1	900	1.8	92
145	100	1	1800	1.649	92
147	100	1	1800	1.75	92
140	25	1	1800	1.551	23
140	50	1	1800	1.658	46
140	200	1	900	1.599	184
140	300	1	900	1.2	276
140	400	1	900	1.499	368
140	500	1	900	1.097	460
140	100	4	900	1.652	92
140	100	5	900	1.75	92
140	100	10	900	1.799	92
140	100	15	900	1.599	92
140	100	40	900	1.75	92
145	200	1	900	1.75	184
145	300	1	900	1.75	276

Tableau IV.1 : Echantillons étudiés dans ce chapitre.

Les échantillons sont préparés grâce au rhéomètre ARES. Une géométrie plans-parallèles de 25 mm de diamètre est utilisée. En effet, cette géométrie permet d'obtenir des épaisseurs d'échantillon raisonnables, de l'ordre du millimètre.

Le protocole expérimental est le suivant :

- préparation d'une pastille de SIS-17% de 25 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur, à partir de granulés, sous une presse à 190 °C,
- mise en place de la pastille dans le rhéomètre et application de l'entrefer choisi avec une force de 5N, à la température d'expérience,
- isotherme de 30 minutes à la température d'expérience afin d'obtenir un échantillon stable,
- application du traitement thermomécanique choisi,
- refroidissement estimé à environ 30 °C/min de l'échantillon, entre les plateaux du rhéomètre, jusqu'à température ambiante,
- séparation « manuelle » des plateaux et récupération de l'échantillon.

Les échantillons ainsi préparés sont conservés à l'abri de la lumière et à température ambiante. Il est important de noter que ces échantillons ont certainement subi quelques contraintes supplémentaires par rapport aux échantillons étudiés *in-situ*, à cause du refroidissement puis de la séparation des plateaux.

IV.1.2 Préparation des expériences SAXS *post-mortem* :

Les échantillons préparés grâce au rhéomètre sont donc des disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur précisée dans le tableau IV.1. Afin de les analyser en SAXS des plots sont prélevés dans l'échantillon près du bord du disque. Ces plots sont prélevés à l'emporte pièce de 3 mm de diamètre et la direction du cisaillement est repérée La Figure IV.1 rappelle la convention des directions et schématise le processus de prélèvement des plots.

Du fait de leur préparation entre deux plans parallèles, il existe au sein de ces échantillons un gradient de déformation. Or la consigne de déformation indiquée au rhéomètre est la déformation appliquée tout au bord du disque. Ainsi, là où le plot est prélevé, la

déformation réelle est légèrement plus faible. Cette déformation réelle moyenne également présentée dans le Tableau IV.1 pour chaque échantillon.

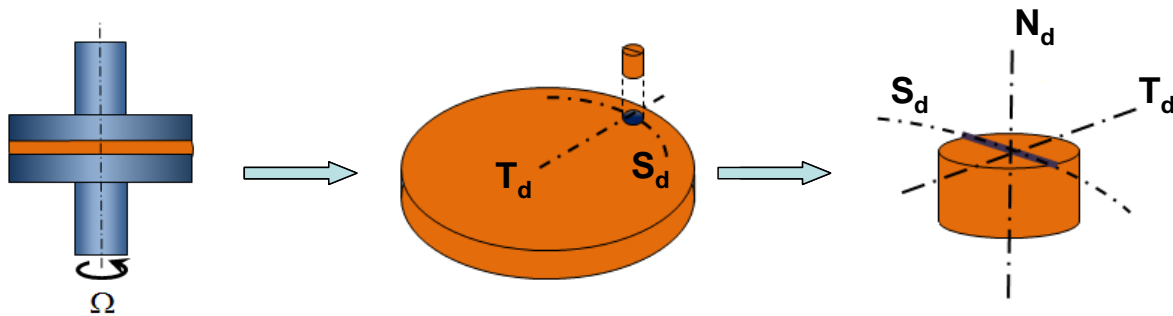


Figure IV.1 : Schématisation de la préparation des plots en vue de leurs études par SAXS.

Trois plots sont prélevés sur chaque échantillon. Ils sont ensuite placés sur des porte-échantillons chacun dans une des trois directions et placé sous le faisceau synchrotron de la ligne D2AM à l'ESRF. Les conditions d'utilisations sont référencées dans la partie II.1.2, la platine de cisaillement étant remplacée par un porte échantillon.

L'influence de la température, de l'amplitude de déformation et de la fréquence appliquée lors d'un traitement *LAOS* va être étudiée.

De nombreux graphiques représentant « l'intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur de diffusion » (que l'on nommera par la suite $I(q)$) vont être présentés dans cette partie. Pour les obtenir, l'intensité est prise entre 1.10^{-2} et $1.10^{-1} q$ (\AA^{-1}). Cette intensité est la moyenne azimutale des intensités, prise dans un cadran de 3.5° dans les zones de forte intensité. La Figure IV.2 montre la méthode utilisée.

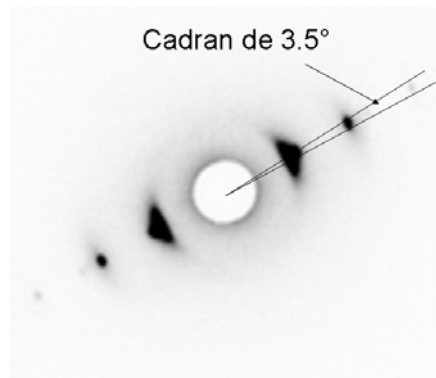


Figure IV.2 : Méthode d'obtention des moyennes d'intensités.

IV.2 Influence de la température sur la morphologie finale du SIS- 17% :

La plage de température étudiée va de 135 °C à 147 °C. Les autres paramètres thermomécaniques sont fixés à 100 % pour l'amplitude de déformation et 1 rad/s pour la fréquence. La Figure IV.3 montre les clichés SAXS obtenus dans les trois directions : Attention, pour améliorer la visibilité, la calibration des intensités minimale et maximale n'est pas uniformisée pour tous les clichés. Les figures de diffusion ont été obtenues avec le faisceau perpendiculaire au plan indiqué en entête de chaque colonne. Les zones blanches entourées de noir aux centres des spots sont des zones de saturation. Il nous a été impossible d'éviter ce phénomène. En effet, même un temps d'acquisition minimal entraînait la saturation du signal.

Pour rappel, la direction d'écoulement est parallèle à S_d et le plan de cisaillement est parallèle au plan ($S_d ; T_d$).

La figure IV.4 montre l'évolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion à différentes températures, pour une incidence perpendiculaire à ($S_d ; T_d$) et ($N_d ; S_d$).

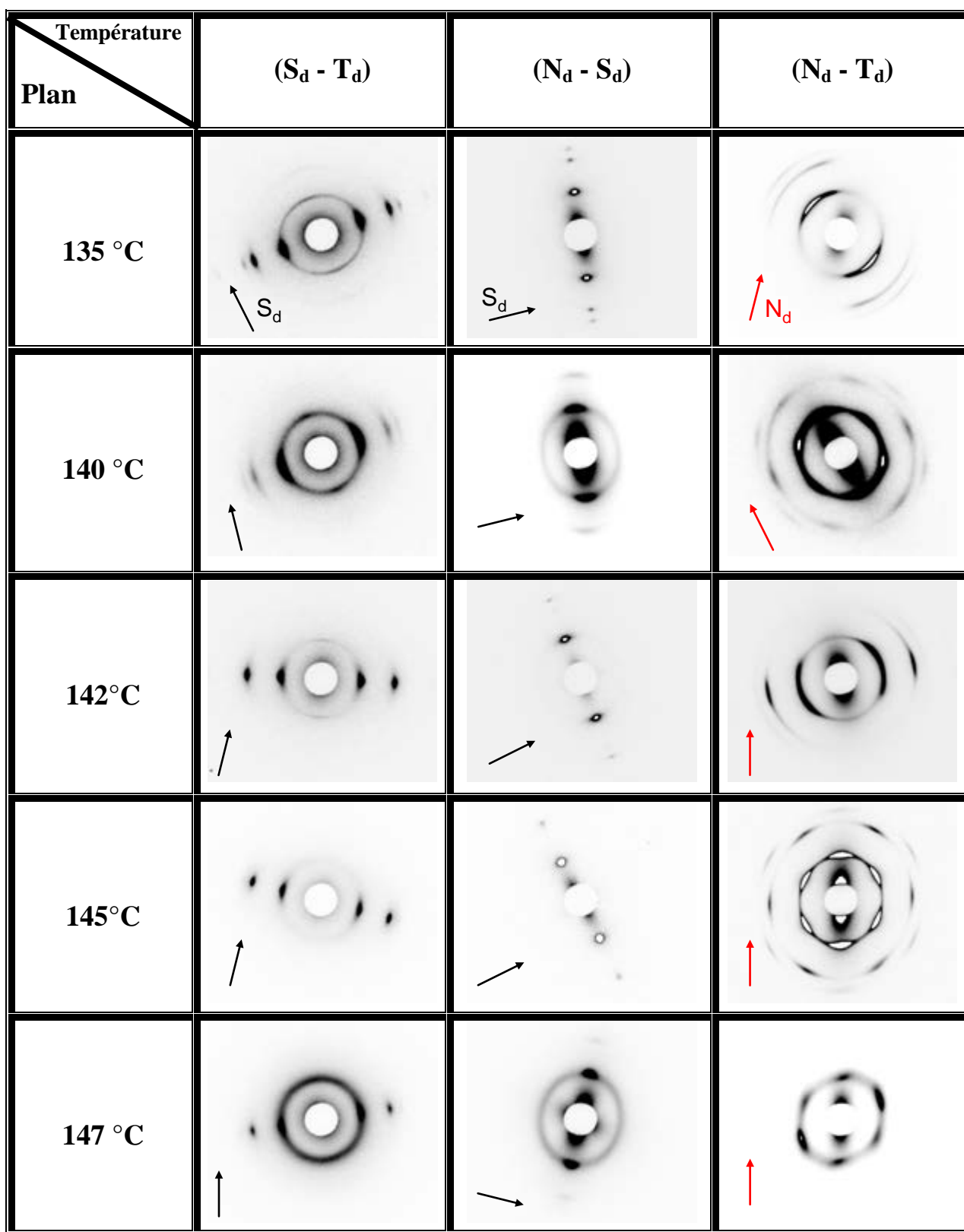
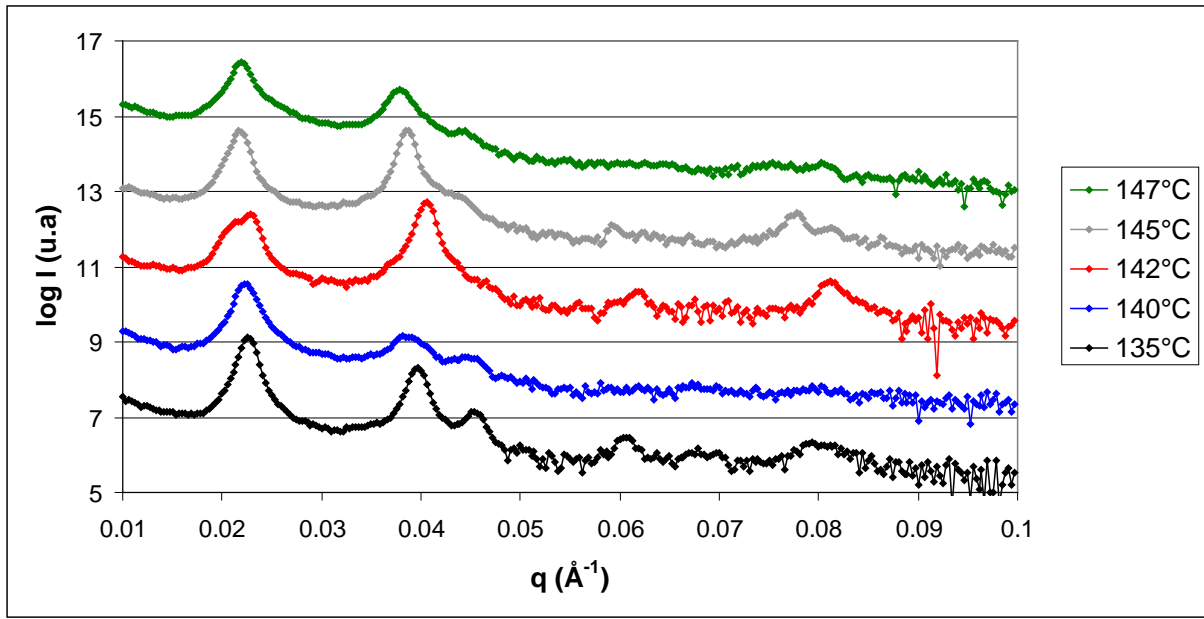
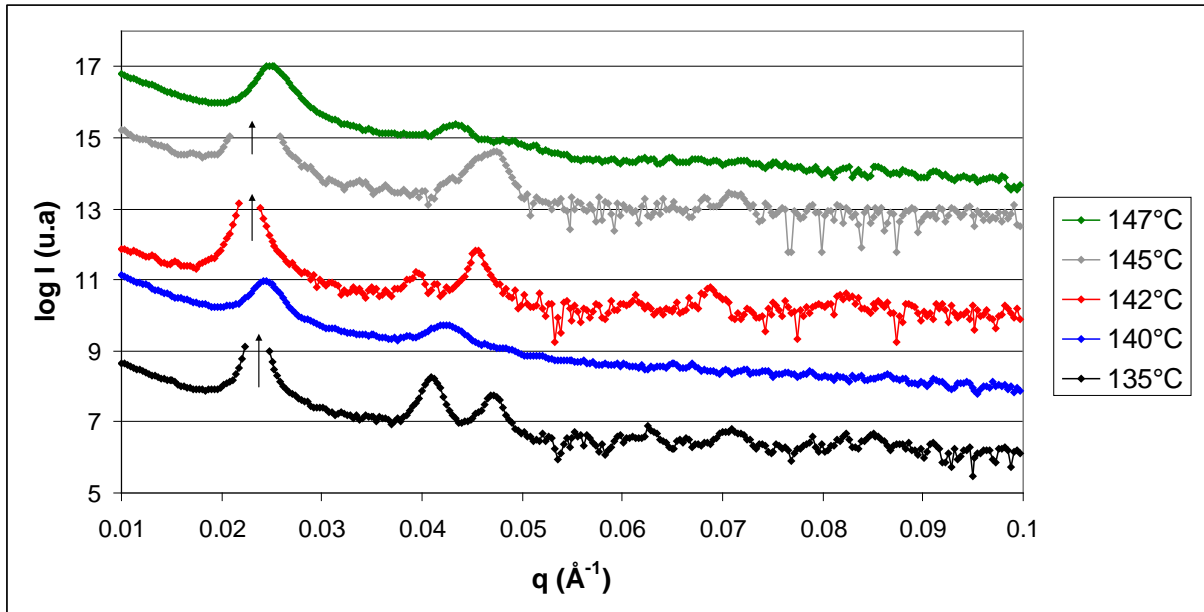


Figure IV.3 : Clichés SAXS, obtenus dans les trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à différentes température



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.4 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à différentes températures. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour faciliter la lecture. Les flèches indiquent les saturations du détecteur.

Cette vue d'ensemble (Figure IV.3) montre que tous les échantillons possèdent une orientation préférentielle des cylindres dans la direction du cisaillement, caractérisée par la présence de spots équatoriaux dans la projection selon (S_d ; T_d) et de spots à 90° et 270° dans la projection selon (N_d ; S_d). Cette orientation est plus ou moins marquée suivant les conditions de température appliquées. Cependant aucun de ces échantillons ne possède une orientation macroscopique du plan (100) parallèle au plan de cisaillement, puisque tous indiquent une réflexion intense à q^* .

Les cas de 135°C et 145°C , dont les profils $I(q)$ sont remarquables et nous permettent d'expliquer en grande partie les phénomènes se déroulant lors de la sollicitation du SIS-17%.

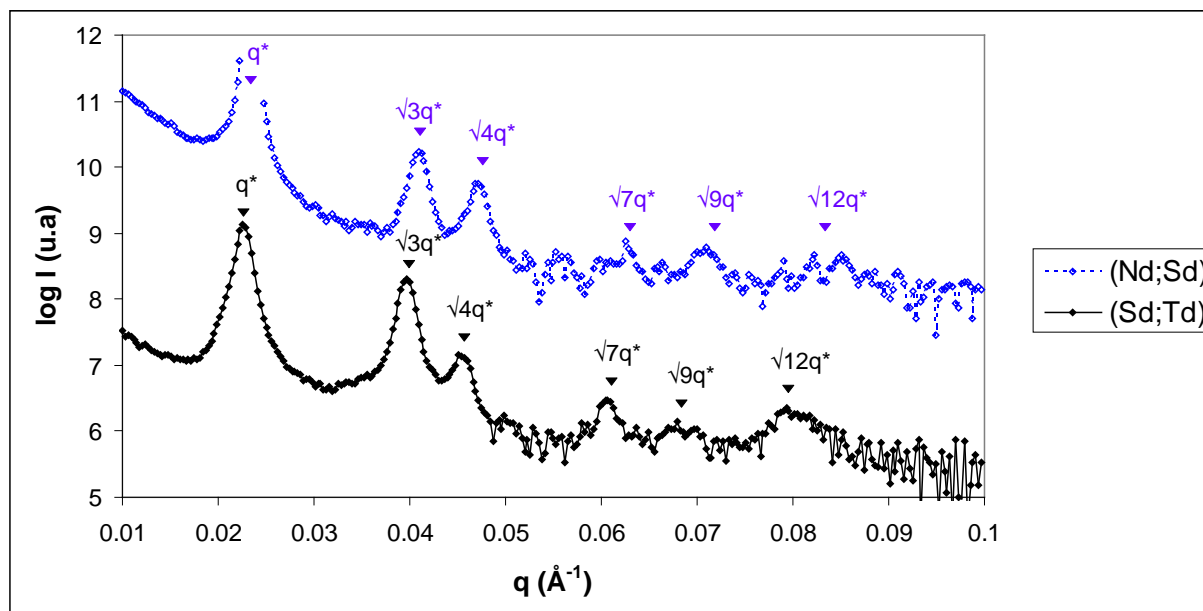


Figure IV.5 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion pour le SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 135°C ; 100 % ; 1 rad/s, projection selon deux plans.

Les profils de $I(q)$, selon les plans (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d), tracés Figure IV.5, sont caractéristiques d'une phase *HEX* dont les plans des cylindres ne sont pas orientés préférentiellement. En effet on retrouve, et ce pour les deux projections, les pics à q^* ; $\sqrt{3}q^*$; $2q^*$; $\sqrt{7}q^*$; $3q^*$ et $\sqrt{12}q^*$ avec une intensité décroissante lorsque q augmente. Si on rappelle que, sur ces clichés, la diffusion est concentré sur l'équateur pour la projection selon (S_d ; T_d) et à $\text{Chi} = 90^\circ$ et $\text{Chi} = 270^\circ$ pour la projection selon (N_d ; S_d), on en déduit que les cylindres

sont orientés dans la direction S_d sans orientation préférentielle des plans de l'hexagone. Sur la Figure IV.3, on remarque cependant un léger cercle d'intensité sur le cliché (S_d ; T_d) ce qui suggère qu'une petite partie des cylindres ne sont pas orientés dans la direction S_d .

Par ailleurs, sur la Figure IV.5, on remarque un décalage entre les q^* des deux projections. On en déduit une irrégularité de la maille de l'hexagone avec une légère contraction dans N_d , que l'on retrouvera pour d'autres conditions de préparation.

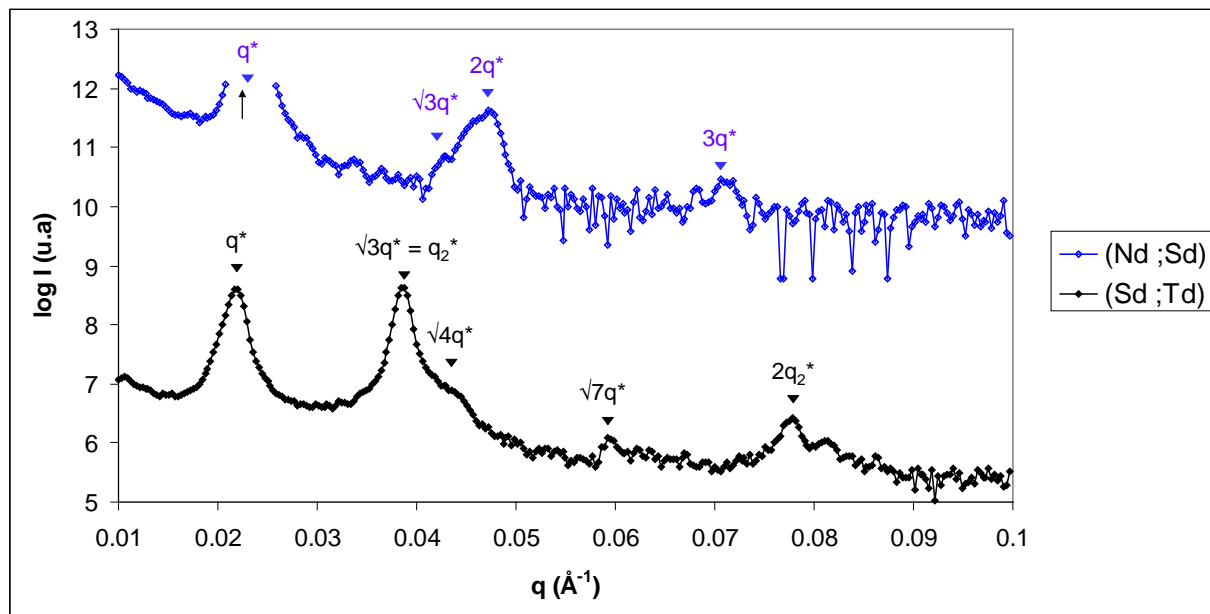


Figure IV.6 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s, vu sous différents plans.

La Figure IV.6 montre le profil de $I(q)$, pour les projections (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d), suite à un LAOS à 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

Selon (N_d ; S_d), on remarque un pic à q^* , puis les pics de second et troisième ordre à $\sqrt{3}q^*$ et $2q^*$. L'intensité du pic à $2q^*$ est plus élevée que celle à $\sqrt{3}q^*$ et le pic à $\sqrt{7}q^*$ n'est pas présent mais on retrouve celui à $3q^*$. On remarque donc que les pics les plus importants se situent à q^* ; $2q^*$ et $3q^*$. Le plan de répétition se trouve à une longueur dépendante de q^* , on en déduit donc qu'il existe une orientation privilégiée des plans (100) de l'hexagone perpendiculairement à N_d . La présence du pic à $\sqrt{3}q^*$ montre cependant qu'une partie des cylindres n'est pas orientée suivant les mêmes plans.

Sur (S_d ; T_d), on retrouve les pics à q^* ; $\sqrt{3}q^*$; $2q^*$ et $\sqrt{7}q^*$ correspondant à première vue à des cylindres orientés suivant S_d , sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone.

On voit cependant que l'intensité du pic à $\sqrt{3}q^*$ est particulièrement élevée, prenant ainsi autant d'importance que q^* , on nomme le pic q_2^* . De plus on voit également qu'il existe un pic à $2q_2^*$. Des plans réguliers de distances correspondantes à $2\pi/q_2^*$ et $2\pi/\sqrt{3}q^*$ sont présents dans le matériau. Comme discuté sur la Figure III.10 présentant la géométrie de l'hexagone, cette configuration correspond à une orientation des plans (110) perpendiculaires à T_d ou (100) parallèles au plan (S_d ; T_d).

En combinant les résultats pour les deux plans, on trouve deux populations de cylindres. La première, majoritaire, présente des cylindres orientés dans la direction du cisaillement (S_d) avec le plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement (S_d ; T_d). La seconde a aussi les cylindres orientés dans la direction du cisaillement mais sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone.

Ici, on aurait pu considérer qu'une partie des grains présente leurs plans de l'hexagone (110) orientés parallèlement au plan de cisaillement. En effet, nous avons identifié la deuxième population comme ne présentant pas d'orientation particulière des plans (100) ou (110). Cependant certains pics caractéristiques peuvent être masqués par la forte intensité du pic à q_2^* . Nous éliminons cependant cette hypothèse grâce au cliché (N_d ; T_d) qui :

- montre un hexagone pour $q = q^*$ dont un des sommets est à 90° , ce qui correspond à une orientation du plan (100) parallèlement au plan de cisaillement ¹¹¹,
- ne montre pas, toujours pour $q = q^*$, l'hexagone qui serait pivoté à $Chi = 30^\circ$ qui lui correspondrait à une orientation du plan (110) parallèle au plan de cisaillement ¹¹¹.

L'influence de la température en elle-même sur la morphologie finale du SIS-17% ayant subi un LAOS 100 % ; 1 rad/s est maintenant étudiée.

A 135°C et 140°C les cylindres s'orientent en grande partie dans la direction du cisaillement sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone. En effet nous retrouvons tous les pics dans les projections (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d), avec une intensité décroissante des intensités avec l'augmentation de q . On remarque aussi la présence d'un cercle d'intensité à q^* tout le long de l'angle azimutal, donc une partie des cylindres n'est pas orientée. On remarque également dans la projection selon (S_d ; T_d), des maximums relatifs d'intensités, pour $q = q^*$, plus importante à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$. Une petite partie des cylindres s'oriente donc perpendiculairement au plan de cisaillement comme cela avait déjà été évoqué au Chapitre III. Cette morphologie se retrouve donc à l'état final après refroidissement. Pour les projections selon (N_d ; T_d), le cliché à 135°C est plus difficilement exploitable : il présente

un cercle tronqué suivant un axe à environ 45° ; ce qui n'est pas cohérent avec les deux autres clichés. Pour ce cliché, manifestement, le plan (N_d ; T_d) n'était pas correctement positionné perpendiculairement au rayonnement X incident. A 140°C on observe un cercle à q^* qui laisse apparaître un léger hexagone, montrant qu'il n'existe qu'une petite tendance pour les plans (100) à s'orienter parallèlement au plan de cisaillement.

A 142°C , on retrouve le comportement expliqué pour l'exemple de 145°C ; 100 % ; 1 rad/s. Cependant, l'orientation des plans (100) est plus marquée pour 145°C que pour 142°C . Pour les projections sur (N_d ; T_d), le cliché à 142°C est difficilement exploitable, là aussi, sans doute à cause d'un mauvais positionnement de l'échantillon.

A 147°C le matériau est peu orienté, que ce soit au niveau des cylindres ou des plans.

Ainsi, pour des conditions mécaniques de 100 % et 1 rad/s, lorsque l'on augmente la température à laquelle sont appliqués les LAOS, les cylindres de la structure *HEX* s'alignent dans la direction du cisaillement, puis les plans de cette structure s'orientent. Au-delà d'une certaine température, cet alignement est perdu. Ces résultats sont en bon accord avec ceux du chapitre III. Cependant, il est difficile d'envisager les mécanismes mis en jeu lors de l'orientation en ne faisant varier que la température. Nous avons fait varier ce paramètre, dans un premier temps, surtout pour déterminer les températures les plus judicieuses.

IV.3 Influence de la déformation sur la morphologie finale du SIS- 17% :

Nous allons dans cette partie nous intéresser à l'influence de l'amplitude de déformation appliquée lors de LAOS à 1 rad/s et 140°C ou 145°C , sur la morphologie finale du SIS-17%.

La Figures IV.7 montre les clichés SAXS obtenus selon les trois projections pour des LAOS à 145°C ; 1 rad/s et amplitude de déformation différente. La figure IV.8 montre l'évolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion à différentes amplitudes de déformation.

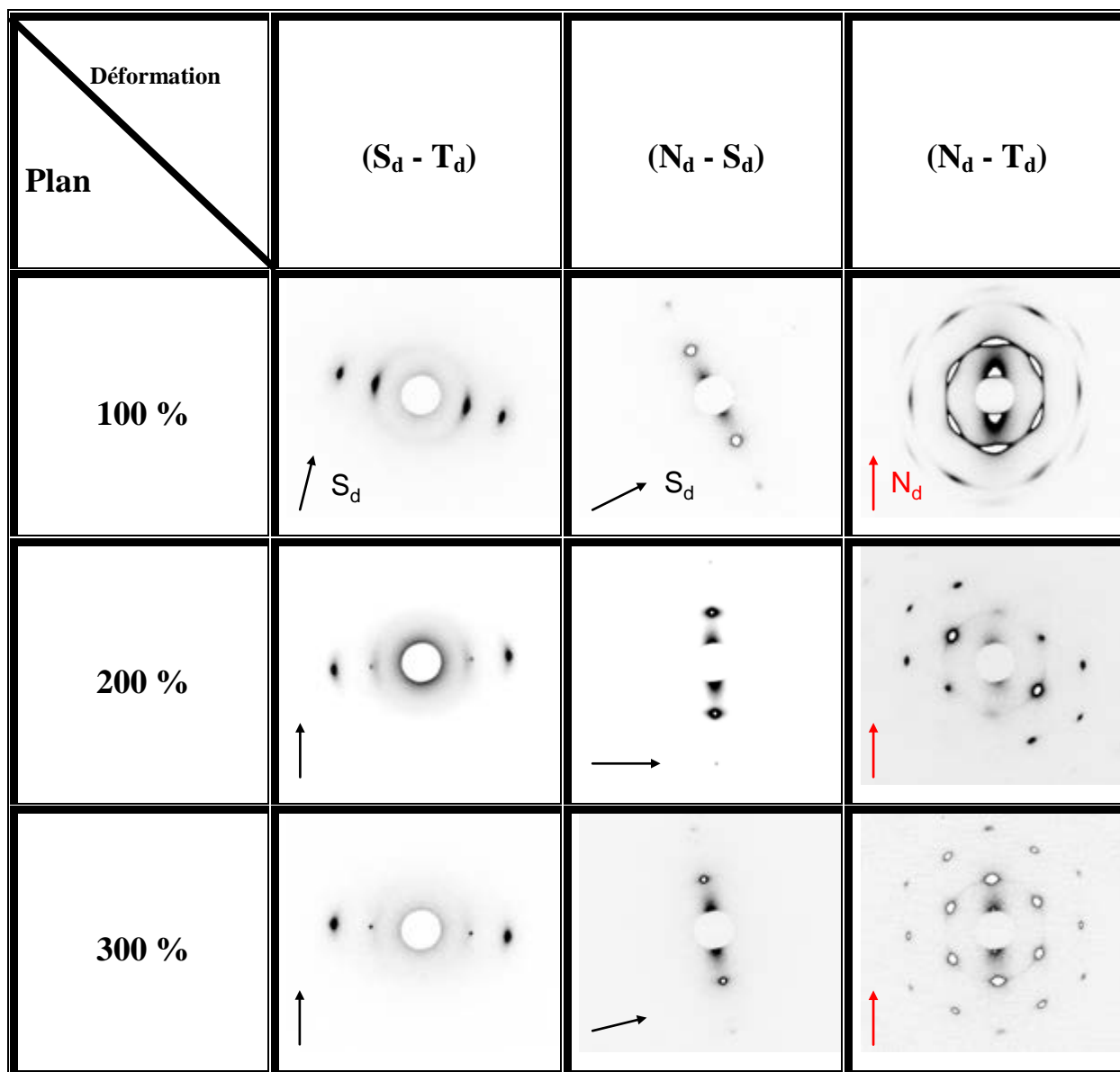
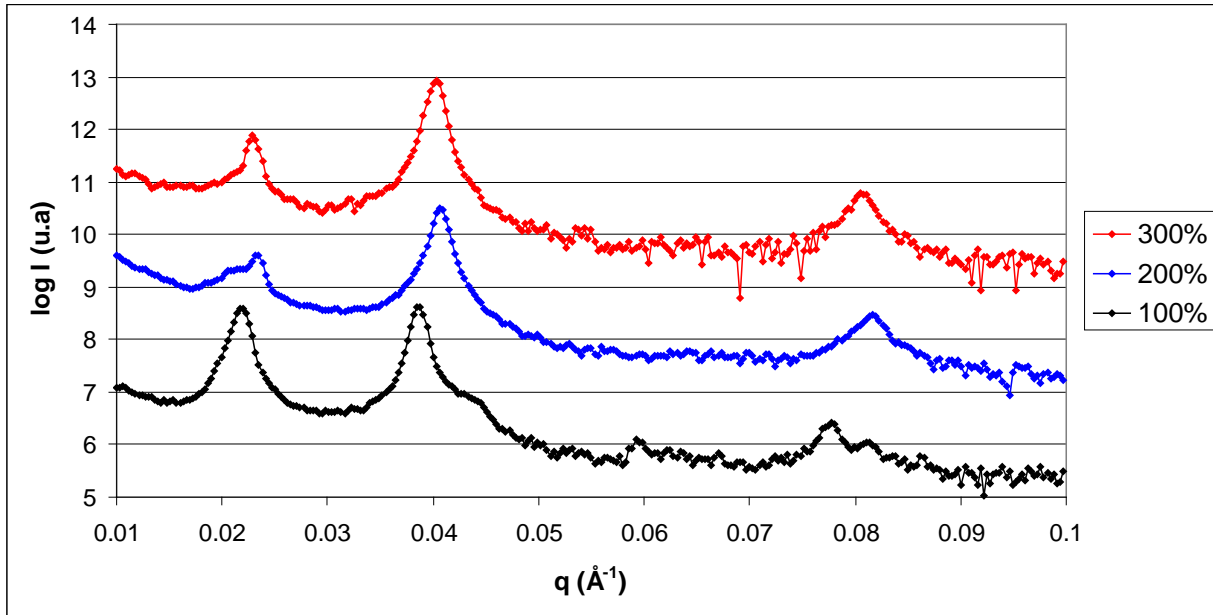
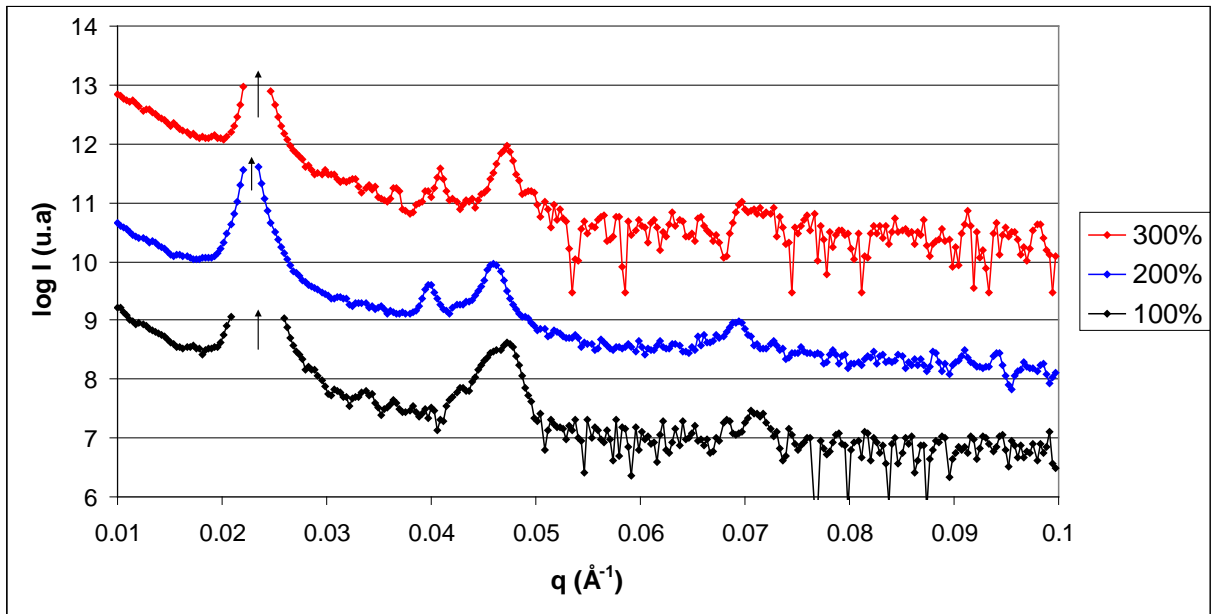


Figure IV.7 : Clichés SAXS, vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 145 °C ; 1 rad/s à différentes amplitude de déformation.

Toutes ces conditions entraînent une orientation macroscopique des cylindres suivant S_d . Cependant, des différences d'intensités et de profils dans le plan $(N_d ; T_d)$ sont observées.



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.8 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 145 °C ; 1 rad/s à différentes amplitudes de déformation. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour faciliter la lecture. Les flèches indiquent les saturations du détecteur.

Dans la partie précédente, nous avons vu deux exemples présentant :

- une orientation des cylindres selon S_d sans orientation particulière des plans (100),
- un mélange entre ce type de structure et des grains (ou d'un grain de taille supérieur) dont les cylindres sont orientés selon S_d et les plans (100) sont orientés selon $(S_d ; T_d)$.

La Figure IV.9 montre le profil $I(q)$, selon les projections sur $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$, suite à un LAOS à 145 °C ; 300 % ; 1 rad/s.

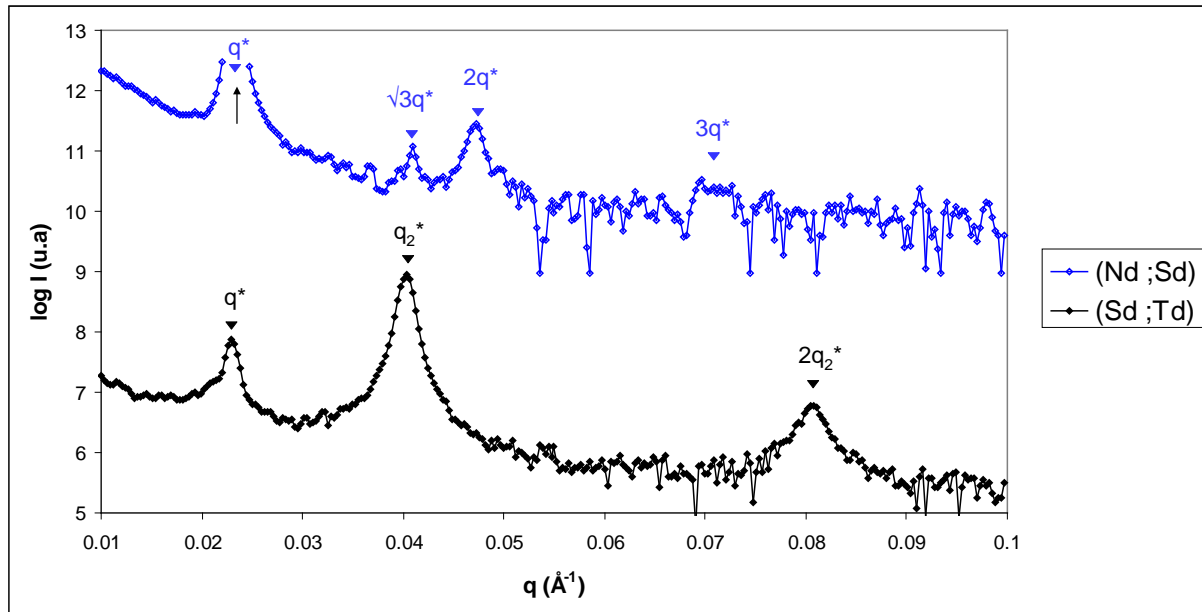


Figure IV.9 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 145 °C ; 300 % ; 1 rad/s, vu sous différents plans.

Pour ces conditions, les clichés dans les plans $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$ montrent une très bonne orientation des cylindres dans S_d : on observe uniquement un affinement des pics par rapport aux clichés à 100 % de déformation.

Dans le plan $(S_d ; T_d)$ on observe des pics à q^* ; $2q^*$ et $3q^*$ qui, en combinaison de la forte intensité des pics à q_2^* et $2q_2^*$ dans le plan $(N_d ; S_d)$ sont caractéristiques d'une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement. Néanmoins, on remarque la présence de très faibles pics à $\sqrt{3}q^*$ dans $(S_d ; T_d)$ et à q^* dans $(N_d ; S_d)$; ce qui indique la présence d'une très faible quantité de grains dont les plans (100) n'ont pas l'orientation. Il ne nous est cependant pas possible de connaître leur orientation exacte. L'intensité de ces deux pics étant très faible, on peut dire que le matériau possède une

orientation macroscopique très majoritaire des cylindres avec le plan (100) dans le plan de cisaillement.

De plus, sur le cliché (N_d ; T_d), on observe un hexagone très bien défini à q^* , dont l'un des sommets se trouve à l'angle $Chi = 90^\circ$. Un hexagone similaire (harmonique) à $2q^*$ est aussi observé. Pour $q = \sqrt{3}q^*$, l'hexagone est décalé de 30° . Ce résultat confirme l'orientation des cylindres et des plans.

Des clichés TEM ont également été réalisés afin de caractériser la nanostructure de ce matériau.

Le SAXS apporte des informations dans le domaine réciproque. Afin de confirmer ces résultats il est également possible d'observer les échantillons dans le domaine direct par le biais d'expériences TEM. Pour ce faire les coupes ont été réalisées en repérant les directions caractéristiques. La Figure IV.10 montre les clichés selon (S_d ; T_d) et (N_d ; T_d) ainsi que de la transformée de Fourier de ceux-ci. La transformée de Fourier d'une image directe permet de la transposer dans le domaine réciproque et donc d'obtenir des informations similaires à celles obtenues en SAXS.

Les clichés TEM correspondent bien à ce qui est observé en SAXS, les cylindres sont alignés sur un large domaine dans la direction S_d et la configuration hexagonale est bien observée dans (N_d ; T_d). Les transformées de Fourier correspondantes présentent des allures similaires à celles observées en SAXS, ce qui valide nos conclusions.

Dans cette configuration, on peut donc considérer que la taille des grains est macroscopique. En effet, les défauts, ici représentés par les cylindres dont les plans de l'hexagone ne sont pas orientés parallèlement au plan de cisaillement, sont très peu nombreux.

Les effets des amplitudes de déformation de 100 % (Figure IV.6) et 300 % (Figure IV.9) ont été détaillés. On constate qu'entre ces deux amplitudes, on passe d'un matériau dont les plans sont partiellement orientés à un matériau macroscopiquement orienté que ce soit au niveau des cylindres ou de leurs plans.

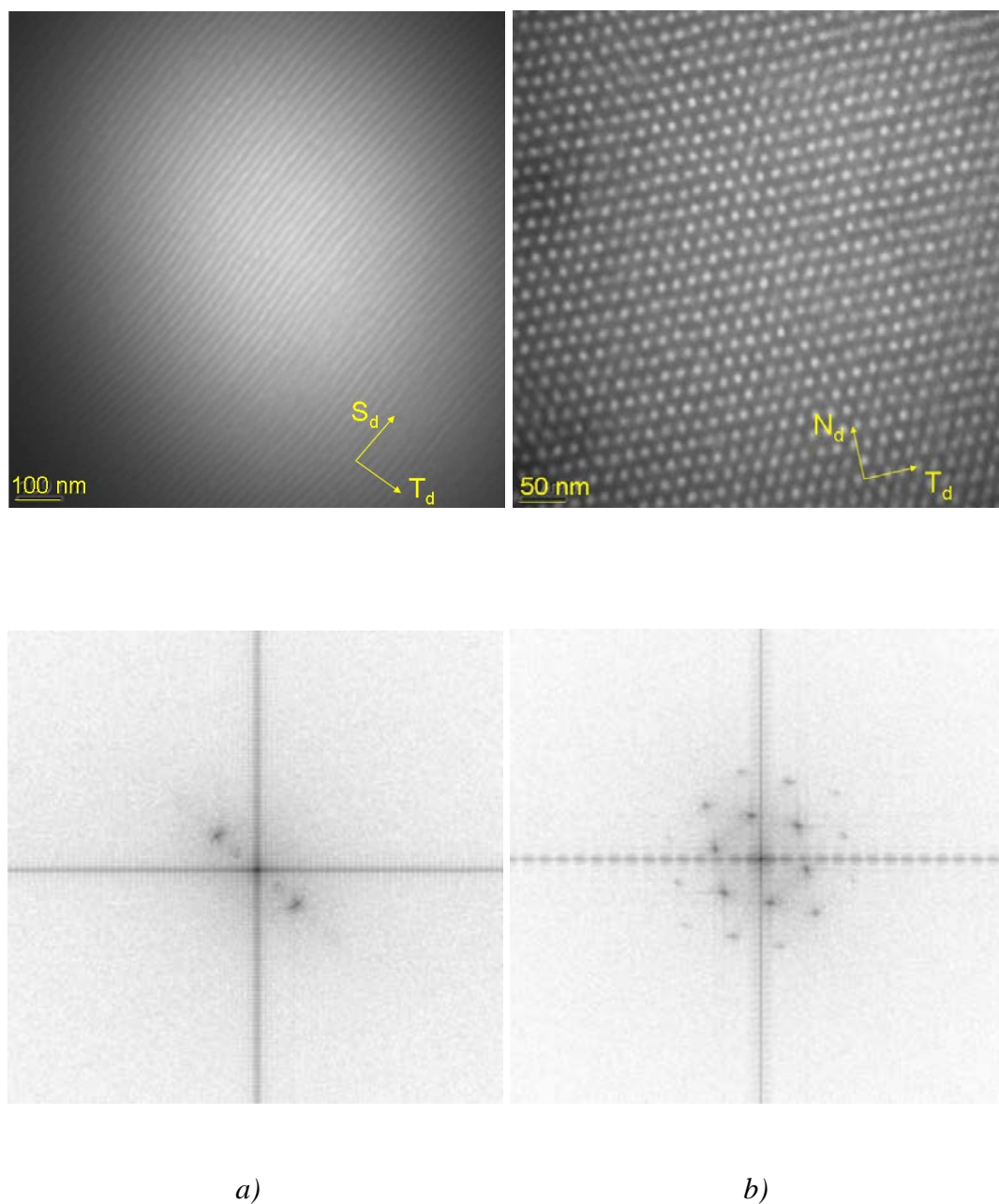


Figure IV.10 : Cliché TEM, et transformée de Fourier associée, du SIS-17% ayant subi un LAOS 145 °C ; 300 % ; 1 rad/s
a) (S_d ; T_d) ; b) (N_d ; T_d)

Pour une déformation de 200 %, les clichés des projections selon (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d) sont identiques à ceux correspondant à 300 %. Cependant, si l'on regarde le cliché projeté selon (N_d ; T_d) sur la Figure IV.7, on observe une configuration des spots singulière dont l'interprétation est difficile. Un hexagone est présent à q^* dont les spots à $Chi = 90^\circ$ et 270° ont quasiment disparu et les spots à $Chi = 30^\circ$ et 210° sont peu intenses. Au contraire les spots à $Chi = 150^\circ$ et 330° sont très intenses. La Figure IV.11 montre un mécanisme de glissement de plan qui pourrait expliquer le cliché SAXS étudié.

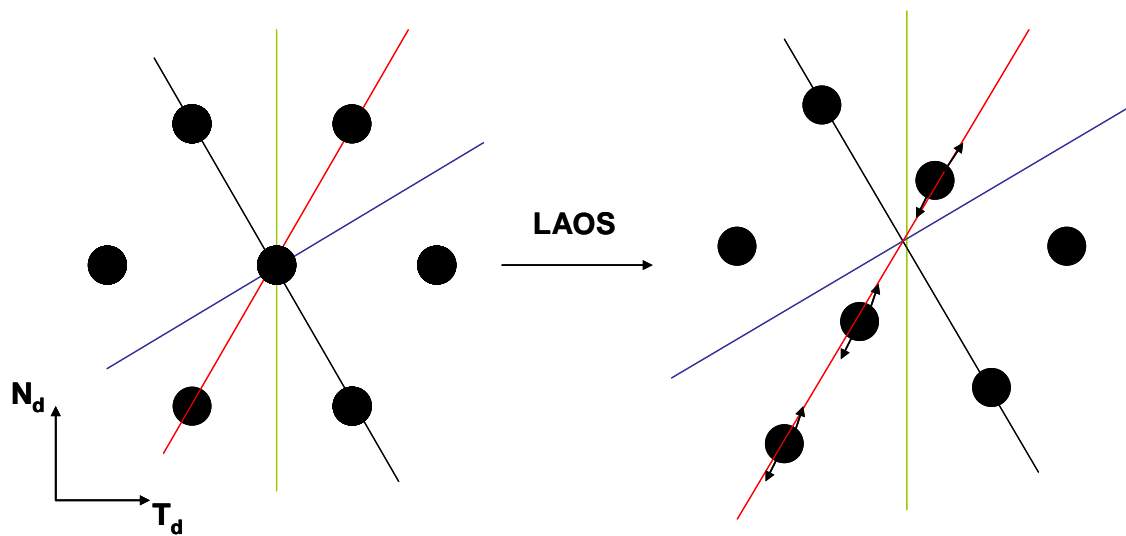


Figure IV.11 : Schématisation d'un glissement des cylindres suivant le plan représenté en rouge.
 À gauche un hexagone représentant l'organisation initiale des cylindres selon (N_d ; T_d) ;
 à droite l'organisation des cylindres après le traitement LAOS.

Les traits de couleurs sur la figure IV.11 représentent les plans visibles sur le cliché suivant (N_d ; T_d) de la Figure IV.7. Un glissement selon le plan rouge pourrait expliquer la forte intensité des spots à $Chi = 150^\circ$ et 330° . Les flèches noires représentent la position aléatoire des cylindres pouvant expliquer la faible intensité détectée aux Chi énoncés précédemment ainsi que l'absence de spots à 90° par rapport aux spots à $Chi = 150^\circ$ et 330° et qui seraient caractéristiques d'une maille rectangulaire.

De plus un cliché TEM est montré sur le Figure IV.12. On constate une nette perte du réseau hexagonal.

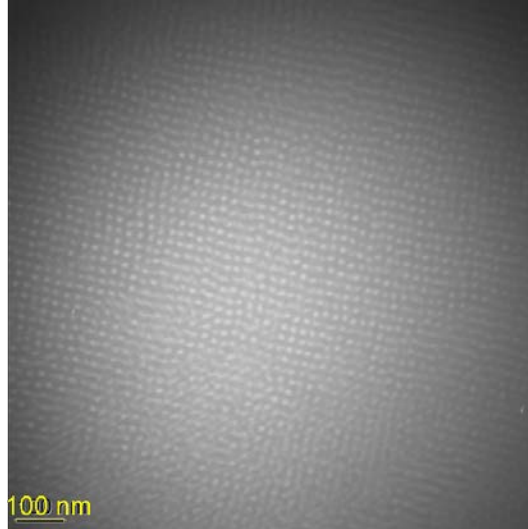


Figure IV.12 : Cliché TEM du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 145 °C ; 200 % ; 1 rad/s selon (N_d ; T_d).

Cependant, il est quand même difficile de tirer des conclusions satisfaisantes à partir de ces clichés, notamment quant aux raisons d'un glissement selon ces plans.

L'effet de la déformation a aussi été analysé pour une température de 140 °C. Les Figures IV.13 (partie 1 et 2) montrent les clichés SAXS obtenus selon les trois plans de projection pour des LAOS à 140 °C ; 1 rad/s et amplitudes de déformation différentes. Les Figures IV.14 montrent $I(q)$ dans les mêmes conditions.

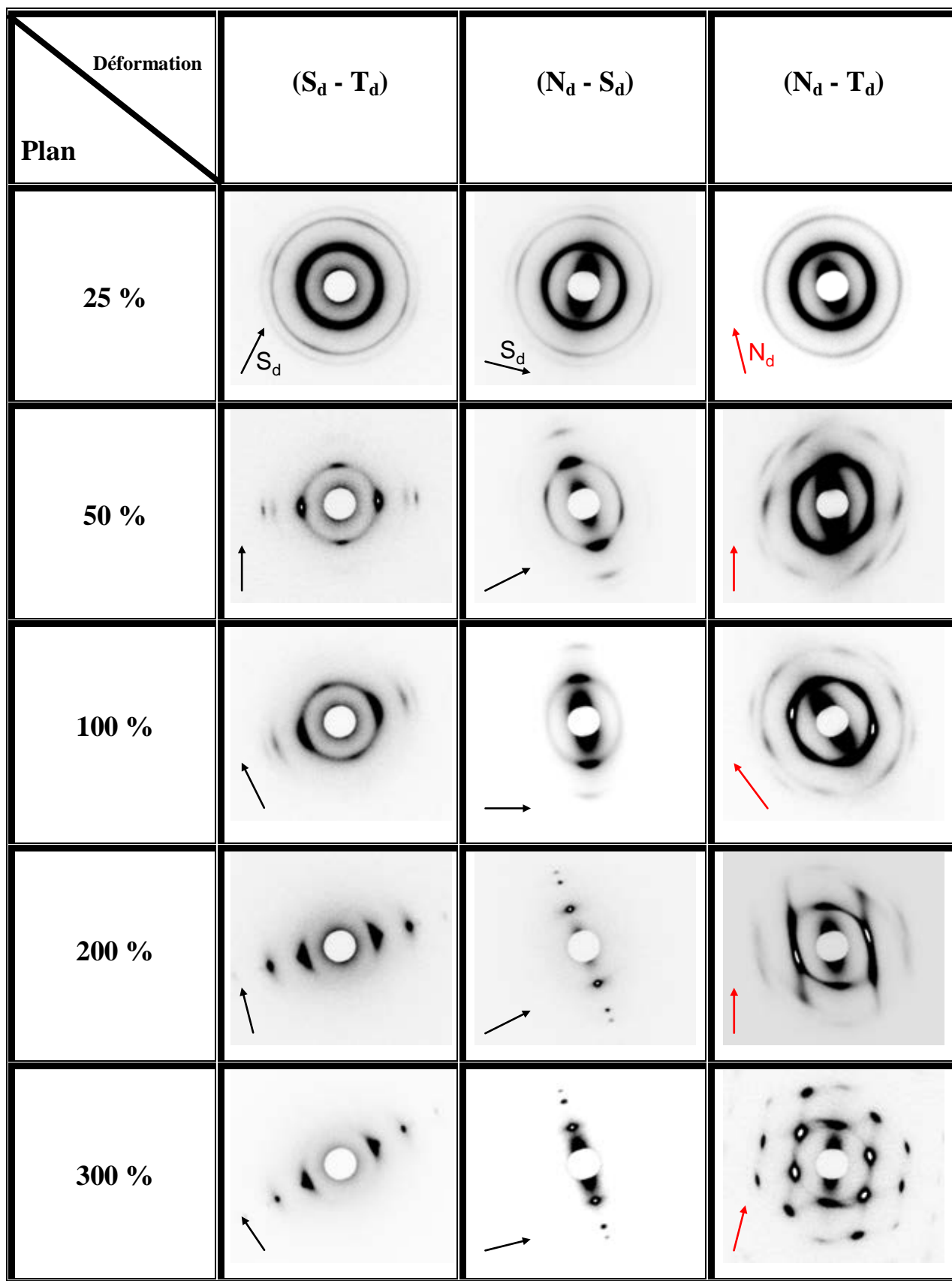


Figure IV.13 : Clichés SAXS, vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 1 rad/s à amplitude de déformation variable. Partie-1.

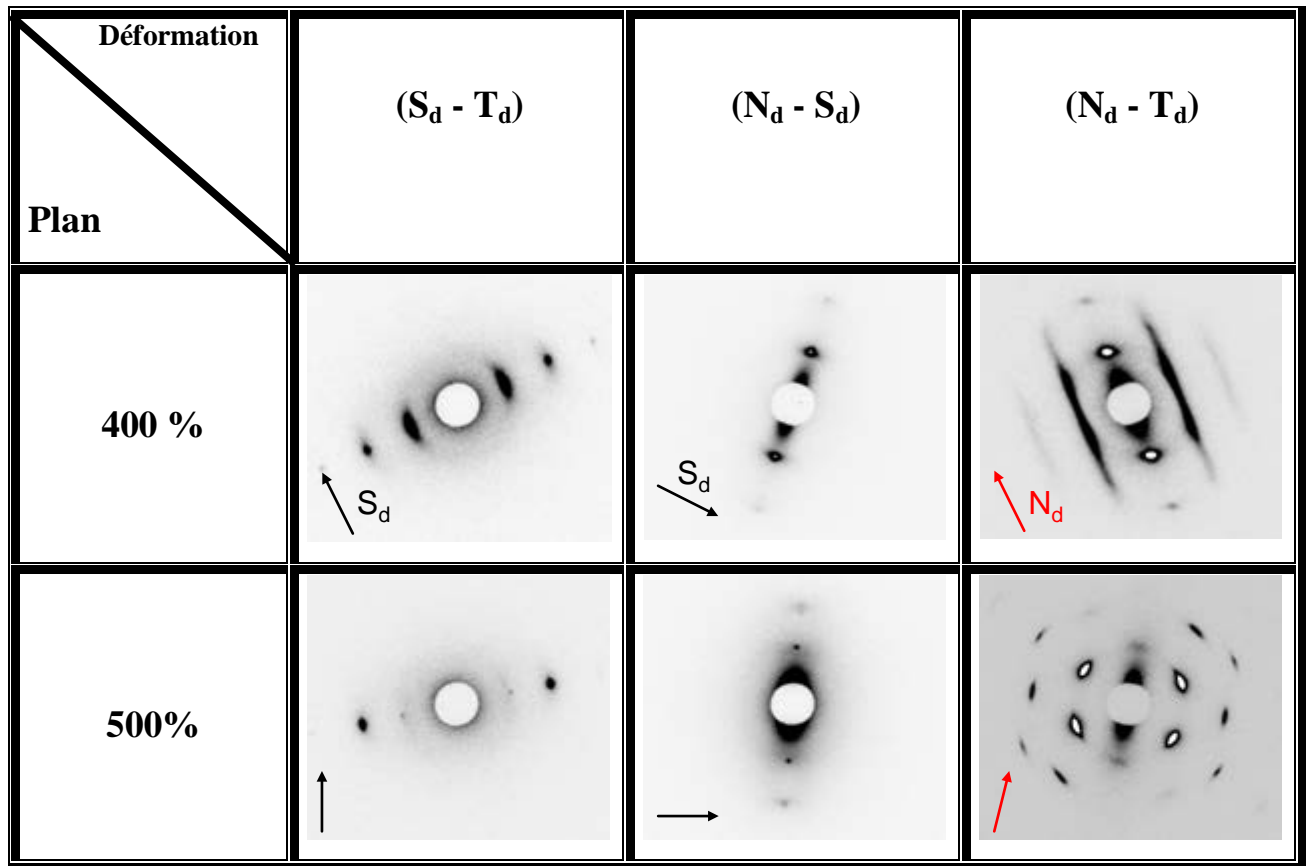
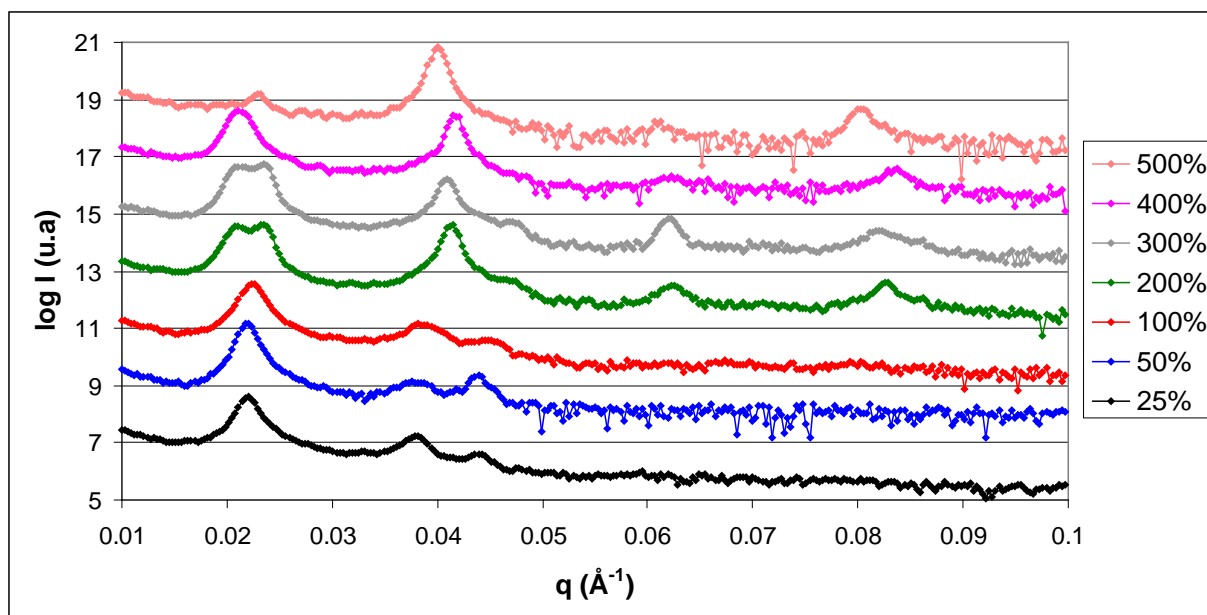
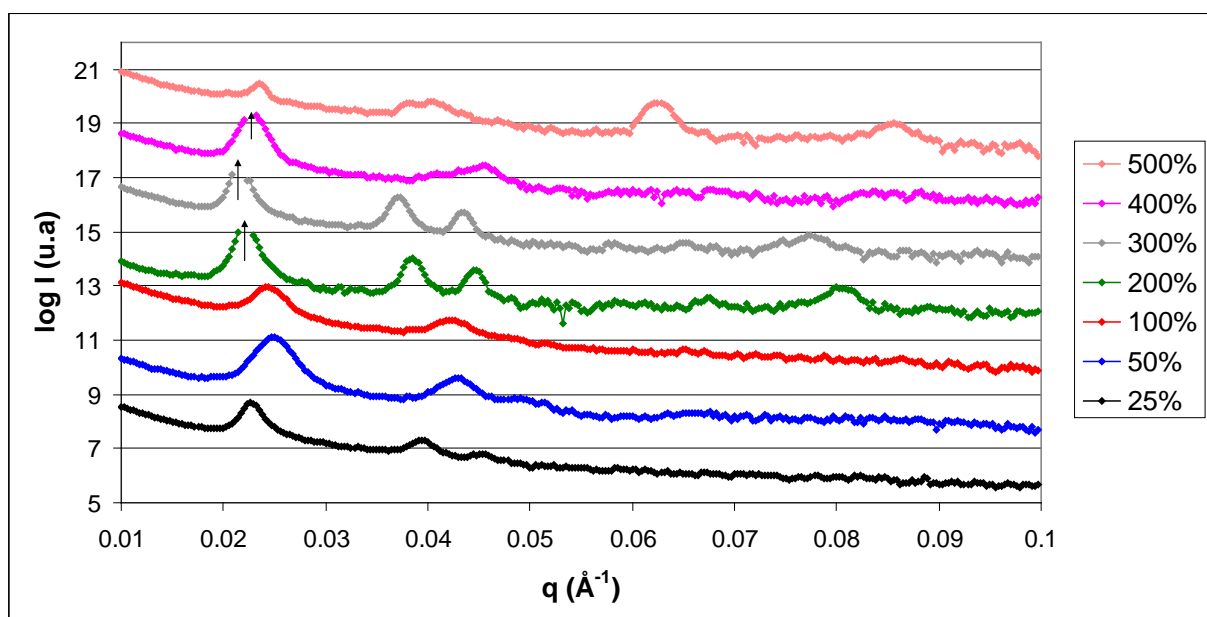


Figure IV.13 : Clichés SAXS, vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 1 rad/s à amplitude de déformation variable. Partie-2.

A 140 °C, les clichés SAXS diffèrent beaucoup plus en fonction de l'amplitude de déformation appliquée que pour une température de 145 °C. Une orientation macroscopique des cylindres suivant S_d , caractérisée sur les clichés selon $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$, par la disparition du cercle pour $q = q^*$, n'est obtenue qu'à partir de 200 %.



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.14 : Evolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 1 rad/s à différentes amplitudes de déformation. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour faciliter la lecture. Les flèches indiquent la saturation du détecteur.

Pour 25 % de déformation, l'intensité présente à q^* ; $\sqrt{3}q^*$ et $2q^*$ est répartie le long du cercle azimutal. L'amplitude de déformation est donc trop faible pour modifier la structure initiale du matériau.

Pour 50 % et 100 % d'amplitude de déformation. Une orientation préférentielle des cylindres dans la direction du cisaillement est montrée par la présence des spots à l'équateur dans (S_d ; T_d) et à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ dans (N_d ; S_d). On observe des maximums relatifs d'intensité décalés de 90° en Chi par rapport aux spots principaux. On en déduit qu'une partie plus faible des cylindres est orientée selon T_d . Par ailleurs, on ne distingue pas d'orientation privilégiée des plans de l'hexagone d'après les clichés selon (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d). De plus les clichés de la projection sur (N_d ; T_d) montrent à q^* un aspect proche d'un avec seulement des légers maxima d'intensité formant un hexagone. Cela ne suggère qu'une légère orientation du plan (100) parallèlement au plan de cisaillement.

Pour 200 % et 300 % de déformation, le profil $I(q)$ pour les projections selon (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d) est identique. Celui correspondant à 300 % est présenté Figure IV.15. Les cylindres sont macroscopiquement orientés selon S_d . On remarque aussi une tendance à l'orientation du plan (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement. Cependant il y a encore présence de grains sans cette orientation. De plus, on observe un phénomène de dédoublement du pic à q^* dans le plan (S_d ; T_d), attestant de la présence de deux distances de répétition différentes. Le pic à plus haut q est caractéristique de l'hexagone. Quant à celui à plus faible q , que nous appelons q_3^* , il caractérise la maille rectangulaire. De plus, des pics de deuxième et troisième ordre sont visibles à $2q_3^*$ et $3q_3^*$, attestant de la régularité des plans. Concernant le mécanisme de création de cette structure, nous proposons un glissement du plan (100). Cela engendre l'apparition d'une nouvelle distance de répétition selon T_d , mais sans la modifier selon N_d . Ce mécanisme de glissement du plan (100) est schématisé sur la Figure IV.16.

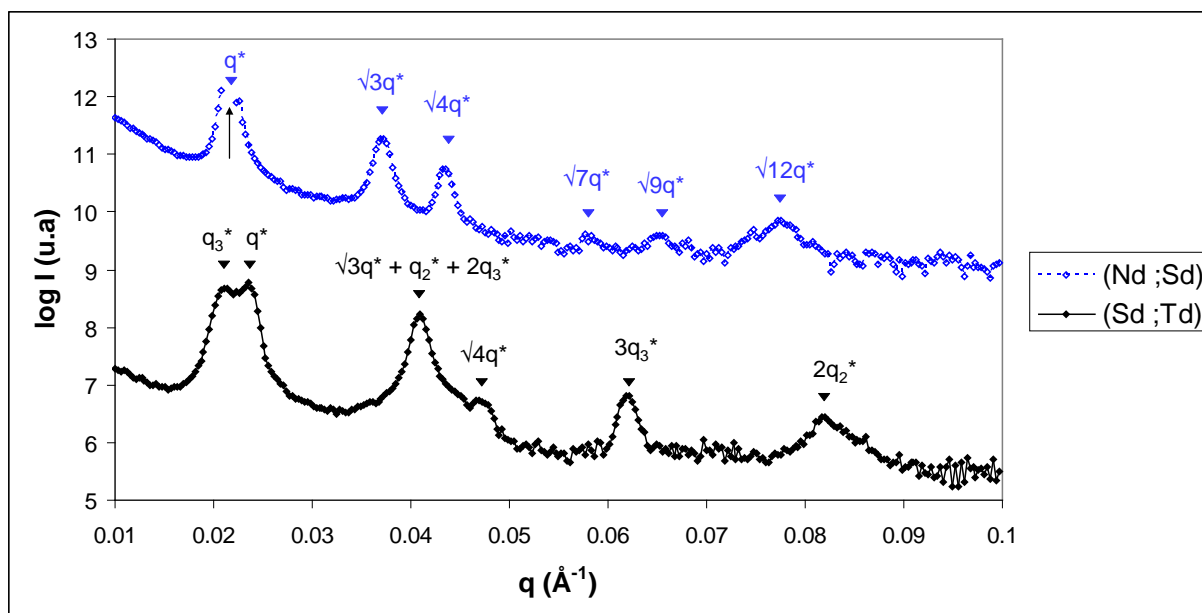


Figure IV.15 : Evolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 140 °C ; 300 % ; 1 rad/s, vu sous différents plans.

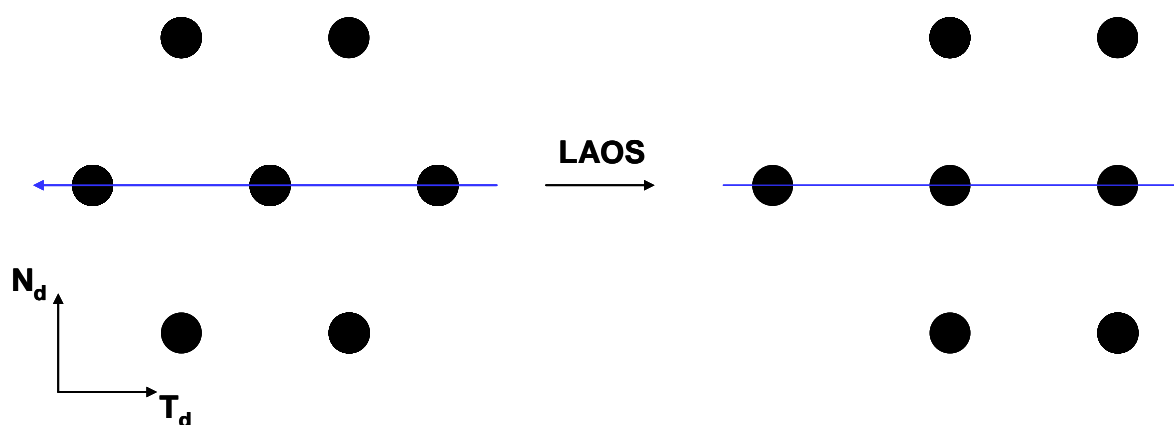


Figure IV.16 : Schématisation du mécanisme de glissement du plan (100). A gauche les cylindres en réseau hexagonal et à droite (après traitement LAOS) les hexagones en réseau rectangulaire.

Au contraire, les clichés pris dans le plan (N_d ; T_d) présentent une différence entre ces deux amplitudes de déformation.

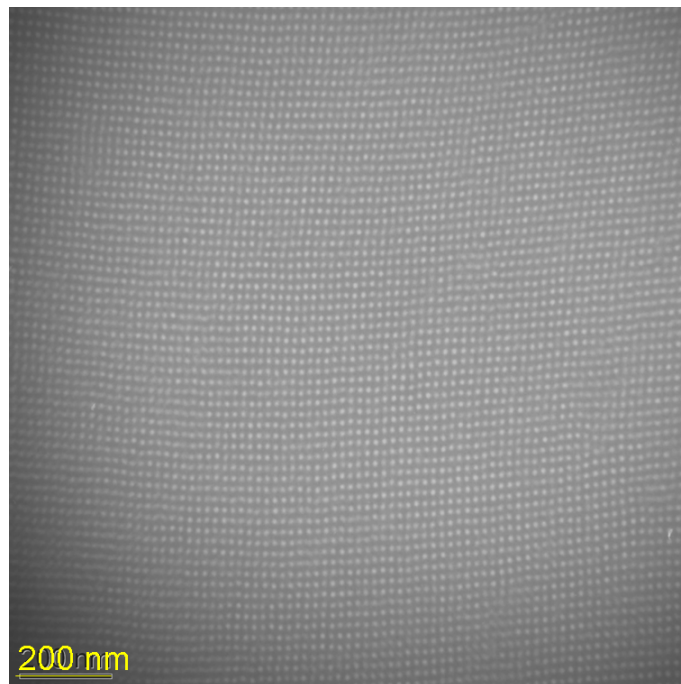
A 200 % (Figure IV.13) un hexagone est présent à q^* avec un des sommets à 90° attestant de l'orientation privilégiée des plans (100) de l'hexagone parallèlement à (S_d ; T_d). Cependant les spots ne sont pas très bien définis. Ils sont légèrement étirés. Ce phénomène a déjà été observé lorsque des macles sont présentes dans les matériaux cristallins¹⁵³. On en

déduit que les plans (100) des grains ont tendance à s'orienter parallèlement au plan (S_d ; T_d), mais que cette orientation n'est pas parfaite, ce qui entraîne la déformation des spots.

A 300 % (Figure IV.13), un hexagone irrégulier, mais plus marqué, est présent à q^* avec quatre spots beaucoup plus intenses. Cela pourrait être dû à la coexistence d'une structure hexagonale et d'une structure rectangulaire. Ce phénomène est également présent pour 200 % d'amplitude de déformation mais dans une moindre mesure comme le montre le cliché selon (N_d ; T_d).

Sur la Figure IV.17, même si le cliché TEM ne montre pas véritablement une maille rectangulaire, il laisse paraître que la maille hexagonale peut être déformée par glissement selon le plan (100).

Ces matériaux sont donc composés de cylindres alignés dans la direction du cisaillement et présentant en partie un alignement hexagonal avec les plans (100) orientés parallèlement au plan de cisaillement. L'autre partie des cylindres se trouve agencés en maille rectangulaire.



*Figure IV.17 : Cliché TEM du SIS-17% ayant subi un LAOS ; 300 % ; 1 rad/s ; 140 °C
vu selon (N_d ; T_d).*

A 400 % d'amplitude de déformation, pour les projections selon les plans (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d) sur la Figure IV-14, on observe la présence des pics à q_3^* , $2q_3^*$ et $3q_3^*$ et de pics à q^* et $\sqrt{3}q^*$ montrant la coexistence d'une phase hexagonale avec le plan (100) parallèle à (S_d ; T_d) et d'une phase rectangulaire. Nous n'observons plus de structures sans orientation préférentielle des plans. Le cliché dans le plan (N_d ; T_d) présente des maximums très intenses à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ tandis que les autres spots à q^* sont peu intenses et larges. Là encore, ceci peut être caractéristique du glissement selon le plan (100) qui conduit à la création de la maille rectangulaire.

A 500 % d'amplitude de déformation, le profil d'intensité dans le plan (S_d ; T_d), sur la Figure IV-13, nous montre la présence des pics caractéristiques du plan (100) parallèle au plan de cisaillement. On remarque également la présence des pics caractéristiques de la phase rectangulaire mais leur intensité est très faible. Le profil d'intensité dans le plan (N_d ; S_d) présente des maxima relativement faibles. On peut cependant remarquer une certaine ressemblance avec celui correspondant à une orientation des cylindres et des plans de l'hexagone, mais dont les valeurs des pics secondaires et tertiaires seraient légèrement décalées vers les petites valeurs de q . Le cliché dans le plan (N_d ; T_d) (Figure IV.13), présente les spots caractéristiques de la phase cylindrique hexagonale dont le plan (100) est orienté parallèlement au plan de cisaillement, mais dont les spots à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ sont peu marqués. On peut cependant noter que pour ces clichés, il est possible que des effets de surface de l'échantillon viennent perturber la détection dans la direction N_d si le faisceau n'est pas centré sur l'épaisseur de l'échantillon. Cet échantillon possédant l'épaisseur la plus faible de ceux présentés ici (Tableau IV.1), ce phénomène est envisageable.

Il n'en reste pas moins que dans ces conditions de *LAOS*, l'alignement est très marqué. On peut alors parler d'une orientation macroscopique avec la présence d'un « macro-grain ».

En conclusion, la structure du SIS-17% se modifie lorsque l'on augmente l'amplitude de déformation appliquée durant un *LAOS*. Une certaine continuité est obtenue dans cette évolution et ce pour les deux températures étudiées. A faible déformation le matériau ne se structure pas. Lorsque l'on augmente la déformation, les cylindres vont s'orienter majoritairement suivant S_d et minoritairement suivant T_d , sans orientation préférentielle des plans de la structure *HEX*. Ce phénomène est le résultat de la rotation indépendante des grains. Si on augmente la déformation, une partie des grains va voir son plan (100) de l'hexagone s'orienter parallèlement au plan de cisaillement. Ensuite une maille rectangulaire

orientée peut être obtenue, résultant d'un glissement des plans de l'hexagone. A notre connaissance, ce phénomène n'est pas reporté dans la littérature.

Le mécanisme de structuration est la résultante d'une réorientation des grains qui entraîne un alignement des cylindres suivant la direction de cisaillement et le couplage d'une rotation des grains et d'un glissement des plans de l'hexagone pour aboutir à des plans (100) parallèle au plan de cisaillement.

IV.4 Influence de la fréquence sur la morphologie finale du SIS-17% :

Nous allons dans cette partie nous intéresser à l'influence de la fréquence appliquée lors de *LAOS* à une amplitude de déformation de 100 % et une température de 140 °C, sur la morphologie finale du SIS-17%. La Figure IV.18 montre les clichés SAXS obtenus selon les trois plans de projection pour toutes les expériences utilisées dans cette partie. La figure IV.19 montre $I(q)$ à différentes fréquences.

Pour 4 rad/s, on retrouve un comportement similaire à celui décrit pour des *LAOS* de 200 % et 300 % d'amplitude de déformation à 1 rad/s et 140 °C montrés sur la Figure IV.15. On retrouve donc un mélange des trois structures : cylindrique hexagonale sans orientation des plans, cylindrique hexagonale avec plans (100) parallèles à (S_d ; T_d), et cylindriques à maille rectangulaire. Toutes ces structures présentent une orientation des cylindres suivant S_d . Le cliché dans le plan (N_d ; T_d) (Figure IV.18) montre des spots relativement larges indiquant que les plans (100) ne sont pas parfaitement orientés.

A 5 rad/s, les projections selon (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d) montrent une double structure : hexagonale sans orientation des plans et hexagonale avec les plans (100) parallèles à (S_d ; T_d).

A 10 rad/s et 15 rad/s, les cylindres sont orientés mais sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone.

A 40 rad/s on perd même l'orientation des cylindres suivant S_d .

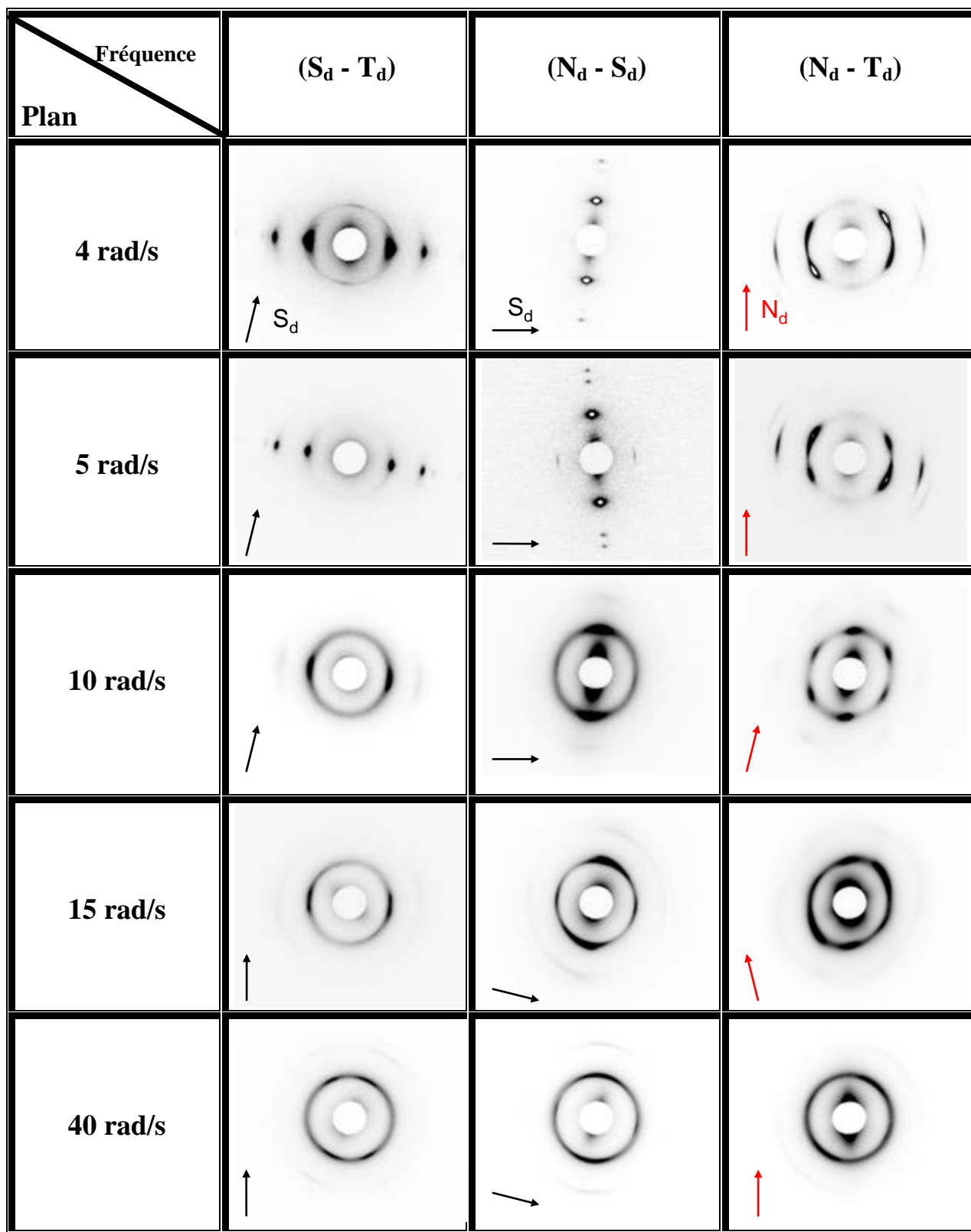
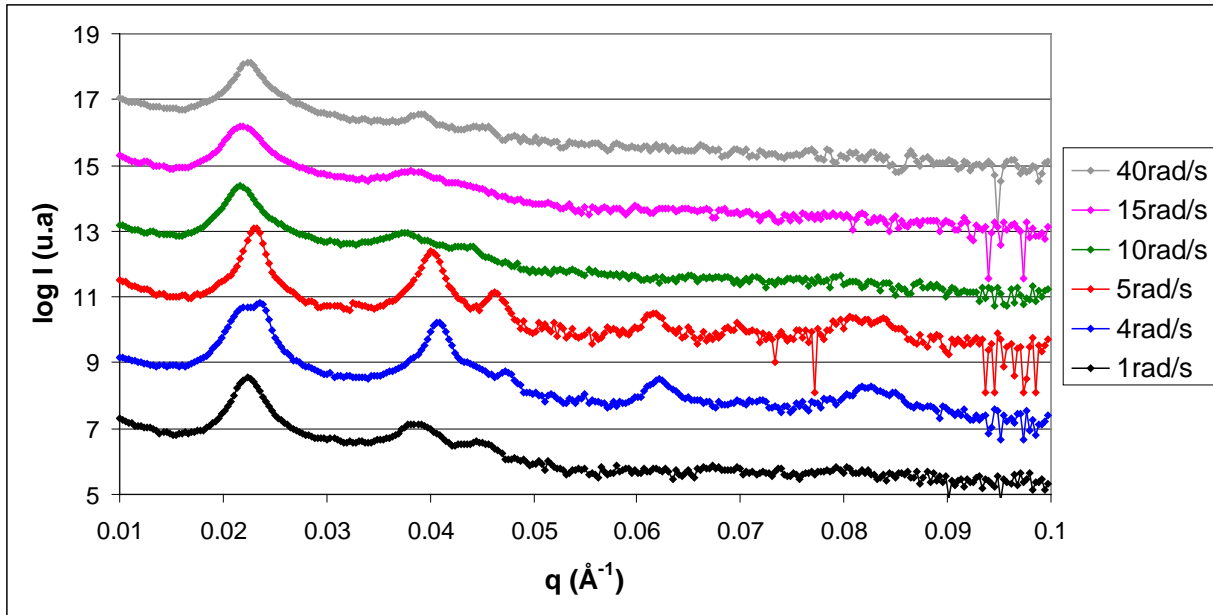
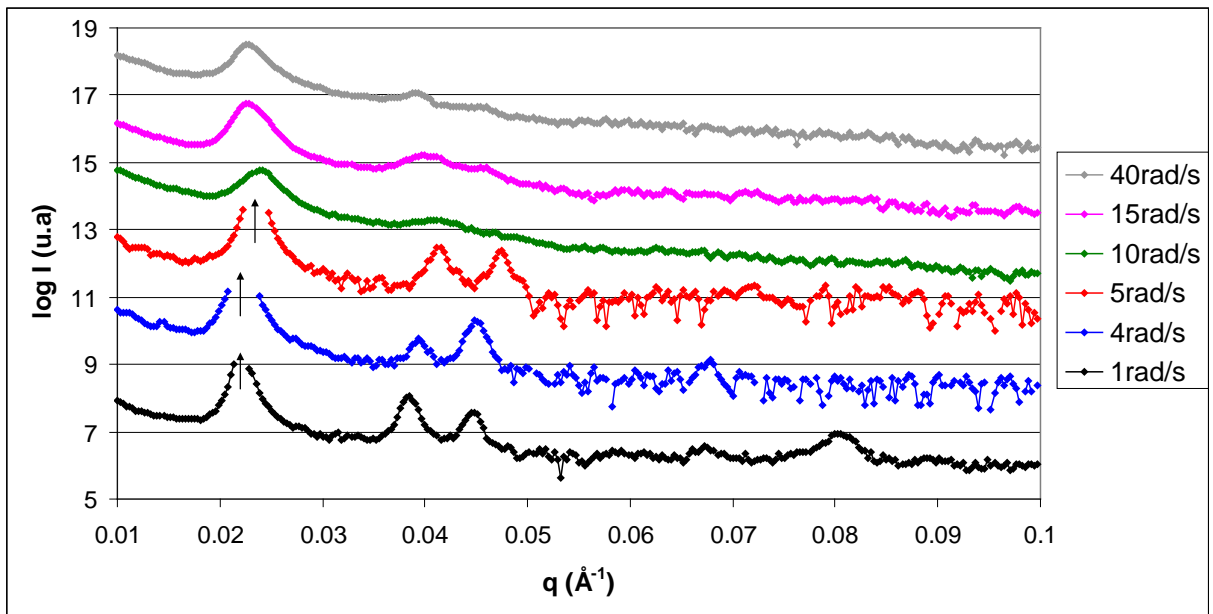


Figure IV.18 : Clichés SAXS vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 100 % à fréquence variable.



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.19 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 100 %, à différentes fréquences. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour améliorer la lisibilité. Les flèches indiquent la saturation du détecteur.

Dans cette analyse, nous avons pu obtenir l'orientation des cylindres (4 et 5 rad/s). Cependant, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des conditions propices à une orientation macroscopique des plans de l'hexagone. Cette étude confirme les mécanismes observés lors de l'étude de l'influence de la déformation. La modification de la fréquence entraîne de gros changements de structure. Une fréquence basse entraîne une orientation des cylindres sans orientation des plans de l'hexagone. En l'augmentant, les plans peuvent être orientés et on retrouve la phase rectangulaire. A partir de 10 rad/s la structure finale ne présente plus d'orientation des plans.

Par ailleurs, nous avons essayé de comparer les résultats sur la base du maximum de la vitesse de déformation instantanée subie par les échantillons lors du *LAOS* (Equation IV.1). Cependant, pour une même température, les échantillons obtenus à 5 rad/s avec 100 % de déformation et 1 rad/s avec 500 % de déformation sont différents. La structure finale pour un maximum de vitesse de déformation instantanée identique est toujours plus marquée pour la déformation la plus élevées. Ce résultat est confirmé par d'autres conditions qui ne seront pas présentées ici.

Conclusions :

Dans ce chapitre, des échantillons *post-mortem*, de taille relativement importante, ont été étudiés dans les trois directions. Cela permet d'accéder à la structure complète du matériau. Les résultats décrits pour cette étude sont référencés dans le tableau IV.2. La variation de chaque paramètre est associée à une couleur permettant ainsi de voir l'évolution des structures suivant le paramètre choisi.

Pour des conditions de *LAOS* 100 % ; 1 rad/s, l'étude de l'influence de la température nous a permis de confirmer une plage d'étude optimale allant de 140 °C à 145 °C. Une conservation de l'alignement des cylindres selon T_d a également été mise en évidence en plus d'un alignement plus classique selon S_d . Ce résultat n'était pas attendu et semble attester d'une relative stabilité de cet alignement.

Conditions thermomécaniques appliquées durant le traitement LAOS	Cylindres orientés suivant S_d	Cylindres orientés suivant T_d	Sans orientation préférentielle des plans de l'hexagone	Orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle à (S_d ; T_d)	Présence d'un réseau rectangulaire selon (N_d ; T_d)
135 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	+	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	++	+++	0	0
142 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+++	+	++	+	0
145 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+++	0	+	++	0
147 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+	0	+++	0	0
145 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+++	0	+	++	0
145 °C ; 200 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+	+
145 °C ; 300 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+++	0
140 °C ; 25 % ; 1 rad/s	0	0	0	0	0
140 °C ; 50 % ; 1 rad/s	++	+	+	0	0
140 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	++	+++	0	0
140 °C ; 200 % ; 1 rad/s	+++	0	+	+	+
140 °C ; 300 % ; 1 rad/s	+++	0	+	+	++
140 °C ; 400 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+	+++
140 °C ; 500 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+++	0
140 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	++	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 4 rad/s	++	+	+	+	+
140 °C ; 100 % ; 5 rad/s	++	0	++	+	0
140 °C ; 100 % ; 10 rad/s	+	0	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 15 rad/s	+	0	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 40 rad/s	0	0	0	0	0

Tableau IV.2 : récapitulatif des expériences menées lors de ce chapitre.

Les colonnes titrées en rouge se réfèrent à l'orientation des cylindres et celles titrées en bleu à l'organisation de ces cylindres.

Echelle : « 0 » l'absence d'organisation ; « +++ » organisation maximale.

L'étude à différentes déformations et fréquences appliquées lors du LAOS a permis de mettre en évidence une certaine continuité dans l'évolution de la structure. L'apparition d'un réseau rectangulaire est détectée et pourrait être le fait d'un mécanisme de glissement de certains plans par application d'un cisaillement relativement fort. Des déformations plus importantes entraînant un alignement macroscopique, tant au niveau des cylindres que des

plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement, il est possible d'imaginer que le mécanisme de glissement de plan entre en jeu dans les mécanismes globaux d'orientation des plans de l'hexagone.

Enfin, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir un matériau macroscopiquement et uniformément orienté pour un échantillon de taille relativement importante et que cette orientation est conservée après le refroidissement.

Chapitre V :

Etude des autres matériaux

Introduction :	199
V.I Etude du SIS-22% :	199
V.I.1 Recherche préliminaire de la température d'étude :	200
V.I.2 Etude rhéologique :	202
V.I.3 Etude des mécanismes d'orientation du SIS-22% :	205
V.I.3.1 Faible orientation :	205
V.I.3.2 Orientation marquée :	209
V.I.3.3 A plus forte fréquence :	212
V.I.4 Conclusions :	213
V.2 Etude du SIS-14% :	213
V.2.1 120°C :	213
V.2.2 140 °C :	215
V.2.3 Influence de la température :	222
V.2.4 Comportement de la phase HEX orienté lors d'un refroidissement.....	223
V.3 M52N :	225
V.3.1 Comportement sous cisaillement :	225
V.3.1.1 Comportement du M52N sous STS :	226
V.3.1.2 Comportement du M52N sous LAOS :	228
V.3.2 M52N orienté soumis à une montée en température :	231
Conclusions :	232

Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude du SIS-22%, du SIS-14% et du M52N. Les deux premiers matériaux sont très proches du SIS-17% : mêmes motifs, même M_n et I_p faible, même morphologie initiale,... seul le ratio S/I diffère. Cependant, cette modification de ratio engendre un changement des températures de transitions. En se basant sur notre expérience du SIS-17%, nous allons étudier le comportement sous cisaillement de ces deux copolymères.

Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre II, le SIS-22% possède une orientation à l'état initial. Nous étudierons donc la possibilité de réorientation sous cisaillement. Concernant le SIS-14%, la température de transition ordre-ordre est relativement faible. Ce copolymère va donc être étudié sous cisaillement à des températures proches de la T_{OOT} . Enfin le M52N est un copolymère très différent des précédents. Il possède une morphologie initiale *LAM*. Son comportement sous cisaillement va également être analysé.

V.1 Etude du SIS-22% :

Le SIS-22% est un copolymère triblocs PS-*b*-PI-*b*-PS d'architecture similaire au SIS-17%. Il contient une fraction en styrène plus importante mais présente quand même une morphologie initiale *HEX*. La caractérisation de ce matériau a mis en évidence un changement de comportement notable par rapport au SIS-17%. En effet, les températures de transitions apparaissent proches ou supérieures à la température de dégradation du copolymère. Par conséquent, il s'est avéré impossible d'effacer complètement l'histoire thermomécanique du matériau. A la manière du SIS-17%, les échantillons utilisés dans cette étude sont des pastilles mise en forme, à partir de granulés, grâce à une presse à 190 °C. Or, à cette température et sous la contrainte mécanique appliquée par la presse, la structure du SIS-22% est partiellement orientée. Les échantillons ne seront donc pas initialement isotropes.

Dans cette partie nous allons étudier la structuration du matériau par *STS* puis par *LAOS*. La rhéologie, la microscopie optique à lumière polarisée (POM) et le SAXS restent les méthodes privilégiées pour l'étude de la structuration des cylindres.

V.I.1 Recherche préliminaire de la température d'étude :

Lors de la caractérisation du SIS-22%, une certaine modification de l'orientation initiale a été observée sans sollicitations extérieures à partir de 150 °C. La borne supérieure choisie est de 200 °C, température au-delà de laquelle l'isoprène réticule thermiquement.

Le SIS-22% présente une morphologie *HEX* et la structuration correspond à un alignement des cylindres dans la direction du cisaillement S_d . Afin de déterminer une gamme de température pour laquelle le SIS-22% se structure, le couplage rheo-POM est utilisé.

Un cisaillement simple de type short-time-shearing (*STS*) à une vitesse de $1s^{-1}$ est appliqué durant 30 s au SIS-22% à différentes températures. L'intensité transmise en fonction du temps à 160 °C ; 180 °C et 210 °C est tracée sur la Figure V.1.

A une température de 160 °C, l'intensité transmise augmente lors de l'application du *STS*. Cela résulte de l'augmentation de la biréfringence du matériau que l'on interprète comme étant un alignement des cylindres dans la direction du cisaillement. Cependant, à l'arrêt du cisaillement l'intensité tombe brutalement à une valeur inférieure à la valeur avant *STS*. Non seulement la structure formée par le *STS* n'est donc pas conservée, mais l'alignement partiel induit par la mise en forme sous presse à chaud est réduit.

L'évolution de l'intensité à 180 °C est caractéristique du comportement du matériau sur la gamme 170 °C ; 200 °C. Durant le *STS*, l'intensité augmente en trois phases : une première augmentation suivie d'une diminution puis d'une seconde augmentation. A l'arrêt du *STS*, l'intensité va légèrement diminuer puis se stabiliser. Au final l'intensité transmise a augmenté. Nous interprétons ce résultat par un alignement des cylindres suivant S_d . Cependant, à ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas expliquer la variation irrégulière de l'intensité lors du *STS*.

A partir de 210 °C, l'application du *STS* a pour effet de diminuer l'intensité transmise par l'échantillon, et ce de manière permanente. Nous pouvons émettre l'hypothèse que cette chute correspond à une perte de l'orientation donnée lors de la mise en œuvre de l'échantillon sous presse. Il semble donc qu'au-delà de la limite de 200 °C, fixée par la dégradation du copolymère, les hautes températures ne sont pas favorables à un alignement des cylindres suivant S_d .

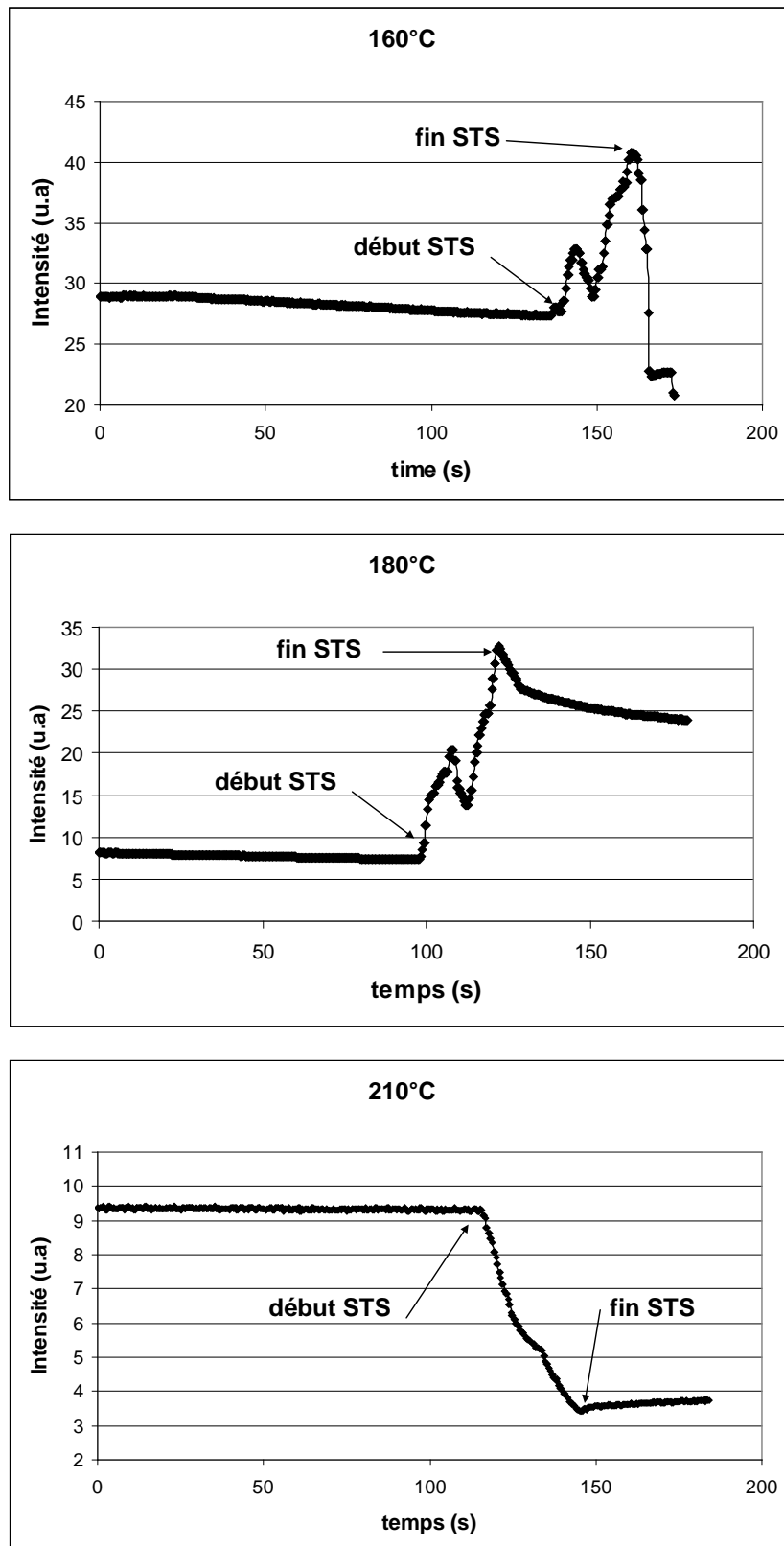


Figure V.1 : Evolution de l'intensité transmise par un échantillon SIS-22%, placé entre polariseur et analyseur croisés, soumis à un STS $1s^{-1}$ durant 30s.

Le matériau s'oriente, dans ces conditions mécaniques, pour des températures comprises entre 170 °C et 200 °C. La Figure V.1 donne les conclusions suivantes : l'orientation des cylindres induite par le *STS* n'est pas conservée pour des températures inférieures à 170 °C. De 170 °C à 200 °C les cylindres peuvent être orientés. Le matériau ne se structure pas au dessus de 200 °C. Nous avons choisi par conséquent de travailler dans la plage 170 °C – 200 °C. Les expériences menées sur le SIS-17% ont montré que l'orientation est meilleure (mais plus lente) à une température la plus haute possible tout en restant en dessous de la *OOT*. Pour le SIS-22%, nous avons donc choisi de travailler à 190 °C.

V.I.2 Etude rhéologique :

Lors de cette étude rhéologique, la suite d'expériences effectuée est identique à celle utilisée dans le chapitre III : balayage en fréquence initial ; traitement *LAOS* ; balayage en fréquence post-*LAOS*.

L'influence de l'amplitude de déformation appliquée lors du *LAOS* sur le comportement rhéologique final est examinée. La température est fixée à 190 °C et la fréquence à 1 rad/s. La gamme d'amplitude de déformation va de 50 % à 500 %. La Figure V.2 montre l'évolution des modules durant des balayages en fréquence post-*LAOS*. Du fait d'une morphologie *HEX*, l'analyse des données rhéologiques se base sur le même raisonnement que pour le SIS-17%.

Le comportement rhéologique de la référence montre des événements assez similaires à ceux observés pour le SIS-17%. Il existe deux croisements successifs entre G' et G'' , G' étant plus élevé que G'' à faible fréquence de sollicitation.

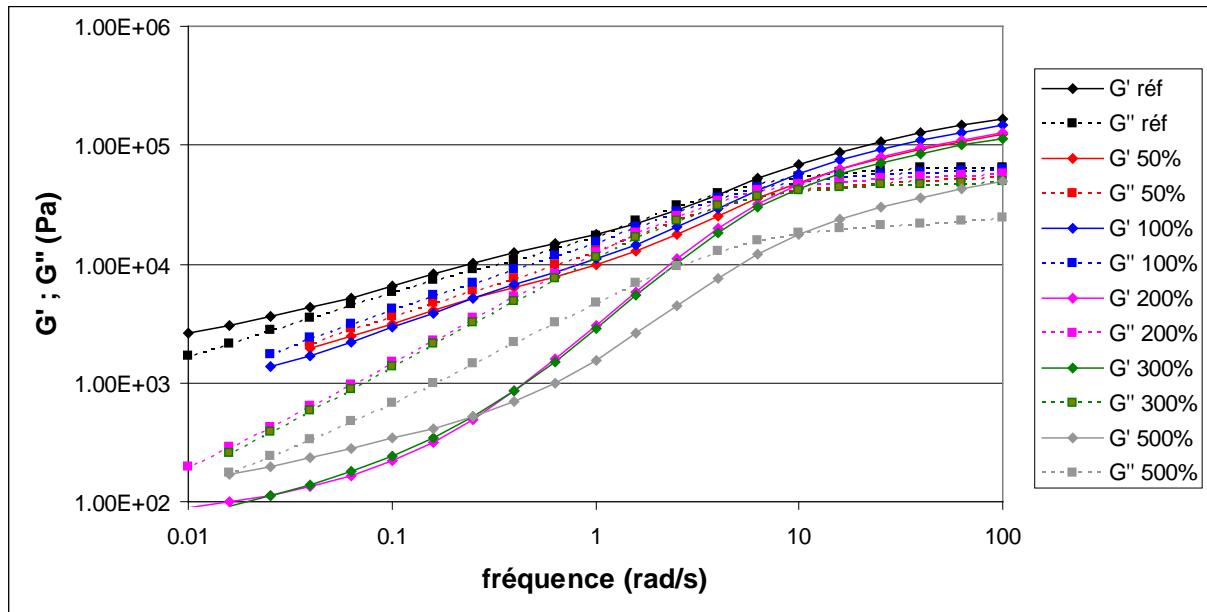


Figure V.2 : Evolutions de G' et G'' lors de balayages en fréquence à 190 °C ; 7 % de déformation, post-LAOS. Les LAOS précédant ces expériences sont effectués à 190 °C ; 1 rad/s ; 900s et différentes déformations.

Suite à un LAOS 50 % ou 100 %, le comportement rhéologique évolue peu : le croisement à environ 1 rad/s disparaît et les valeurs des modules restent comparables à celles de la référence. Cette absence de différence indique que les cylindres ne s'orientent pas de façon notable suivant la direction de cisaillement (S_d) dans ces conditions thermomécaniques.

A 200 % et 300 %, le comportement rhéologique post-LAOS suggère cette fois-ci une orientation des cylindres suivant S_d . En effet le croisement aux alentours de 1 rad/s entre G' et G'' disparaît et les modules diminuent de plus d'une décade à basses fréquences.

A 500 %, le module G' est plus élevé que pour un LAOS de 200 %. Cela signifie que l'alignement des cylindres suivant S_d est moins prononcé. Soit cette déformation est trop importante et n'engendre pas une bonne orientation, soit une application trop longue de ce traitement mécanique engendre une destruction de la structure préalablement formée.

Le tracé de tan-delta en fonction de la fréquence (non montrés ici) nous confirme ces observations.

Donc, comme dans le cas du SIS-17%, il existe une gamme d'amplitude de déformation idéale (entre 200 % et 500 %) à appliquer lors d'un LAOS à 190 °C et 1 rad/s.

L'influence de la fréquence est également étudiée. La Figure V.3 montre les résultats obtenus pour des *LAOS* à 190 °C ; 100 % et différentes fréquences.

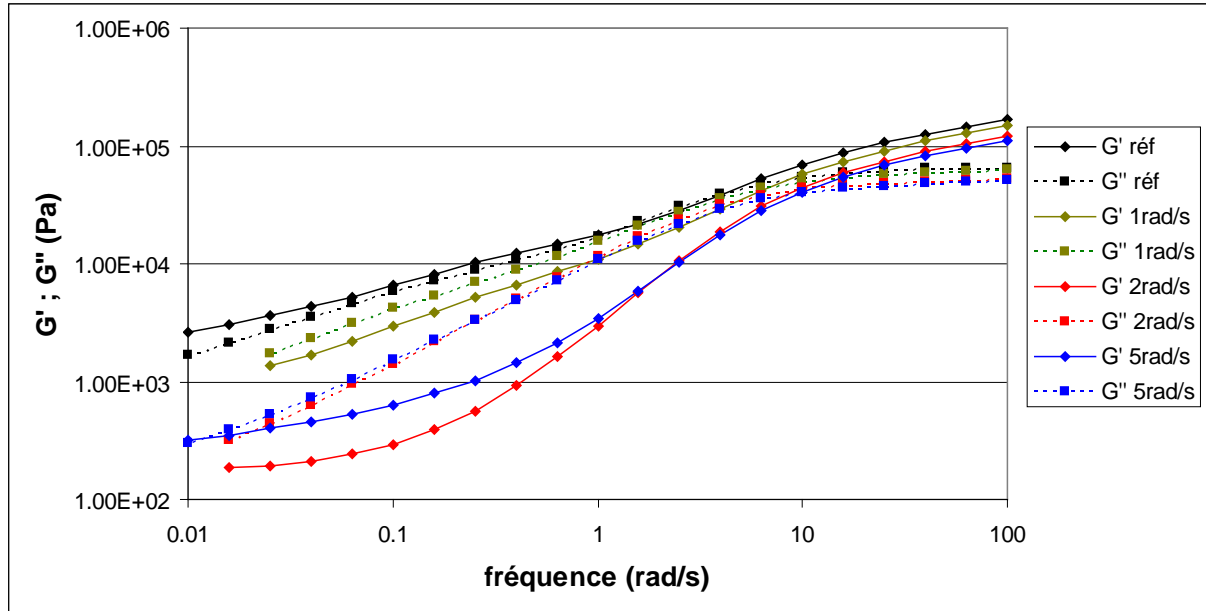


Figure V.3 : Evolution de G' et G'' lors de balayages en fréquence à 190 °C ; 7 % de déformation.
Les *LAOS* précédant ces expériences sont effectués à 190 °C ; 100 % et différentes fréquences.

A 1 rad/s, il n'y a que très peu de différence par rapport à la référence.

A 2 rad/s, la diminution des valeurs de G' et G'' à basse fréquence démontre que la structure *HEX* n'est plus isotrope. Néanmoins, les valeurs des modules sont légèrement plus élevées que lors de *LAOS* à 1 rad/s et 200 % ou 300 % de déformation (voir Figure V.2).

A 5 rad/s le comportement est proche de celui obtenu pour 500 % de déformation à 1 rad/s.

Comme observé dans le cas du SIS-17%, il existe un lien entre amplitude de déformation et fréquence et une gamme de fréquence optimale existe pour une déformation donnée. L'application une fréquence au dessus ou en dessous de cette gamme n'engendrera pas ou peu d'orientation des cylindres.

V.I.3 Etude des mécanismes d'orientation du SIS-22% :

L'étude de la cinétique d'orientation du SIS-22% a été menée, mais de façon moins exhaustive que pour le SIS-17%. Afin d'obtenir des informations concernant les mécanismes de structurations nous avons utilisé quelques conditions bien choisies :

- celles qui entraînent une faible orientation des cylindres (100 % ; 1 rad/s),
- celles qui entraînent une orientation marquée des cylindres (200 % ou 300 % ; 1 rad/s),
- à plus forte fréquence.

La totalité de l'étude est basé sur des expériences de rheo-POM et de rheo-SAXS.

V.I.3.1 Faible orientation :

Des expériences *LAOS* sont menées par rheo-POM à une température de 190 °C. La figure V.4 montre l'évolution de l'intensité transmise durant l'application d'un *LAOS* à 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s pendant 1800s. Comme l'ont montré les courbes de module complexe, l'orientation des cylindres est peu importante dans ces conditions (cf. partie V.I.2).

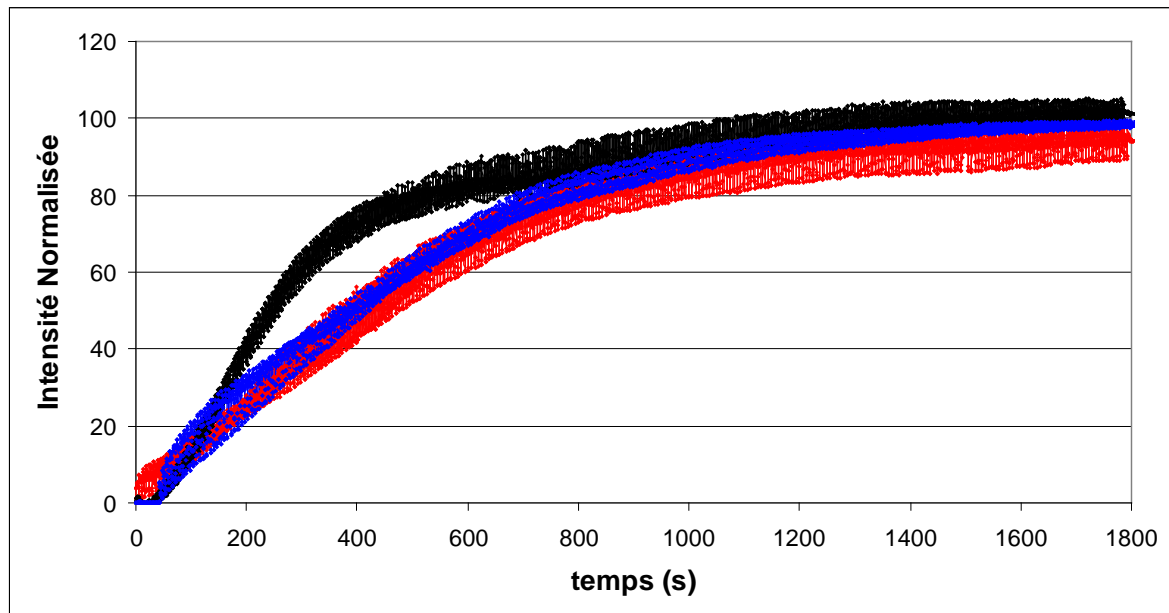


Figure V.4 : Intensité transmise normalisée pour le SIS-22%, durant l'application d'un *LAOS* ; 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s. Les trois courbes correspondent à des expériences identiques.

Pour les trois expériences représentées Figure V.4, l'intensité transmise augmente avec le temps, ce qui signifie que la biréfringence du matériau augmente. On en déduit que les cylindres s'alignent, au moins partiellement, suivant S_d au cours du LAOS.

Une expérience de rheo-SAXS a été menée dans les mêmes conditions thermomécaniques. La Figure V.5 montre des clichés selon le plan (S_d ; T_d) à différents temps d'expériences.

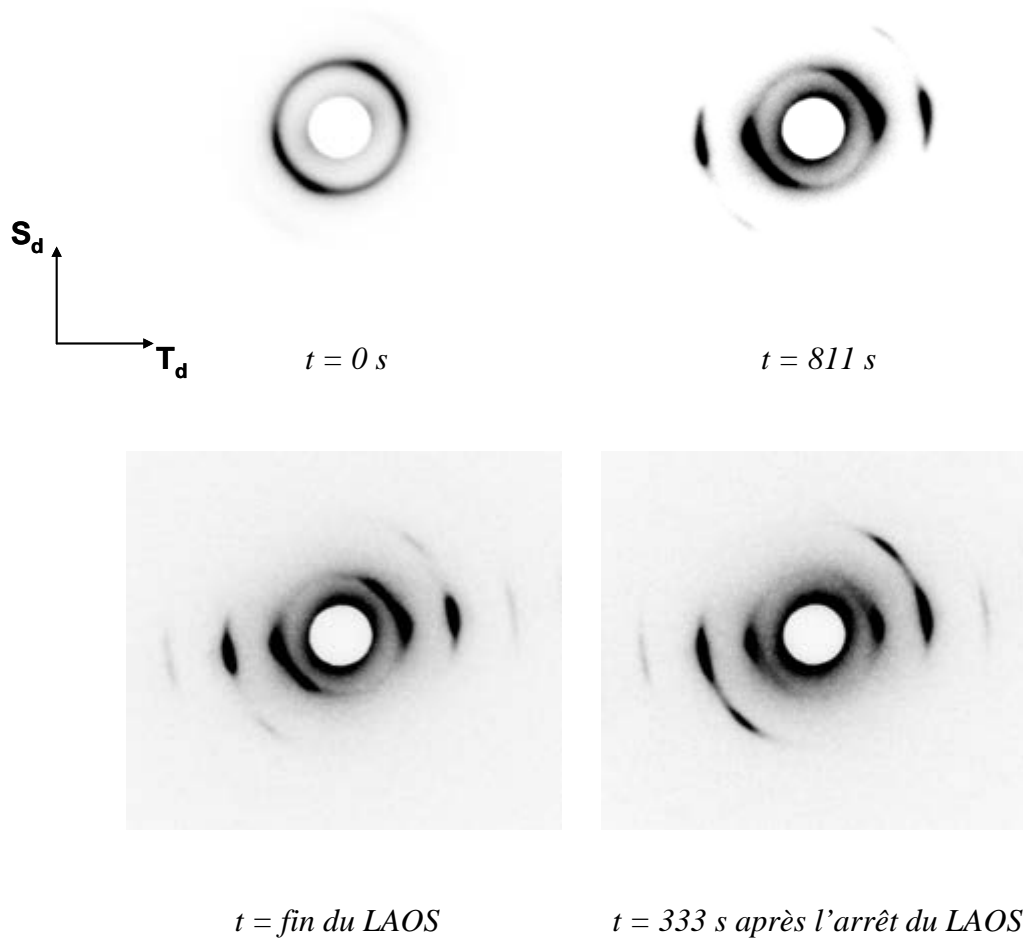


Figure V.5 : Clichés SAXS à différents moment d'une expérience LAOS à 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

A $t = 0$ s l'échantillon présente déjà une légère orientation des cylindres qui se traduit par une surintensité à environ $\chi = 45^\circ$. La direction de cette orientation est aléatoire car elle dépend de la manière dont l'échantillon est placé dans la platine de cisaillement.

Pendant l'application du cisaillement, l'orientation initiale est conservée, mais des spots supplémentaires apparaissent à l'équateur. Ceux-ci deviennent de plus en plus intenses au cours de l'expérience.

Cependant, on note que, à l'arrêt du cisaillement, l'organisation des spots à $\text{Chi} = 45^\circ$ continue d'évoluer.

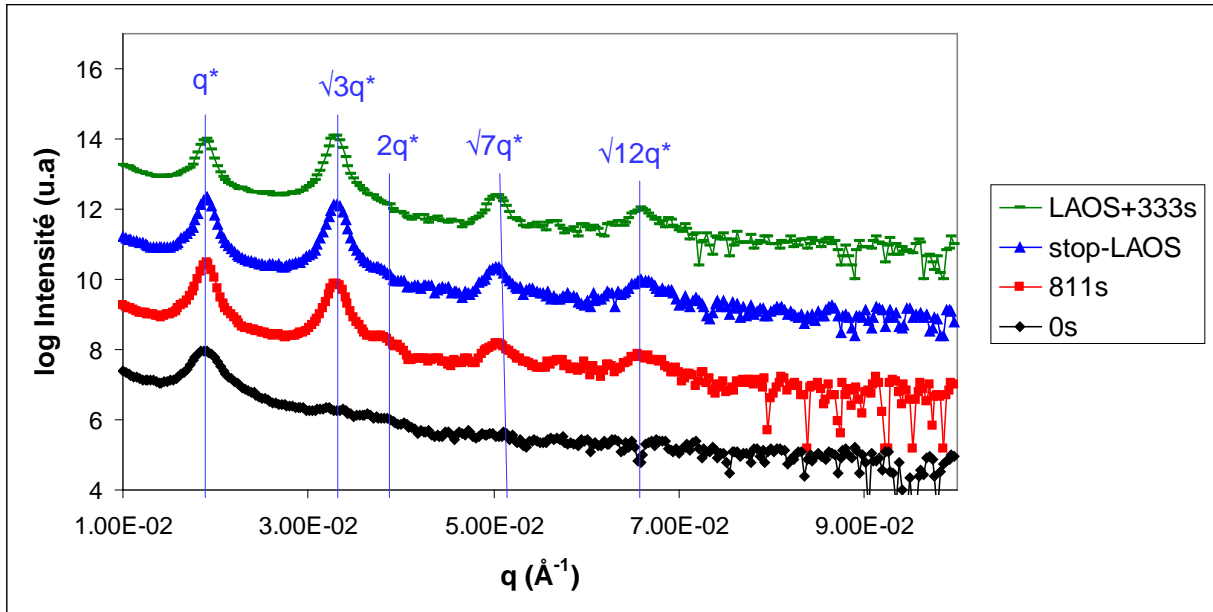
Il existe donc une double orientation en fin d'expérience : l'orientation initiale à 45° qui provient de la mise en œuvre de l'échantillon, et une orientation créée par le LAOS qui aligne les cylindres selon S_d .

Afin de mieux visualiser ces phénomènes, des tracés de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion ($I(q)$), aux deux angles $\text{Chi} = 0^\circ$ et $\text{Chi} = 45^\circ$, sont présentés Figure V.6.

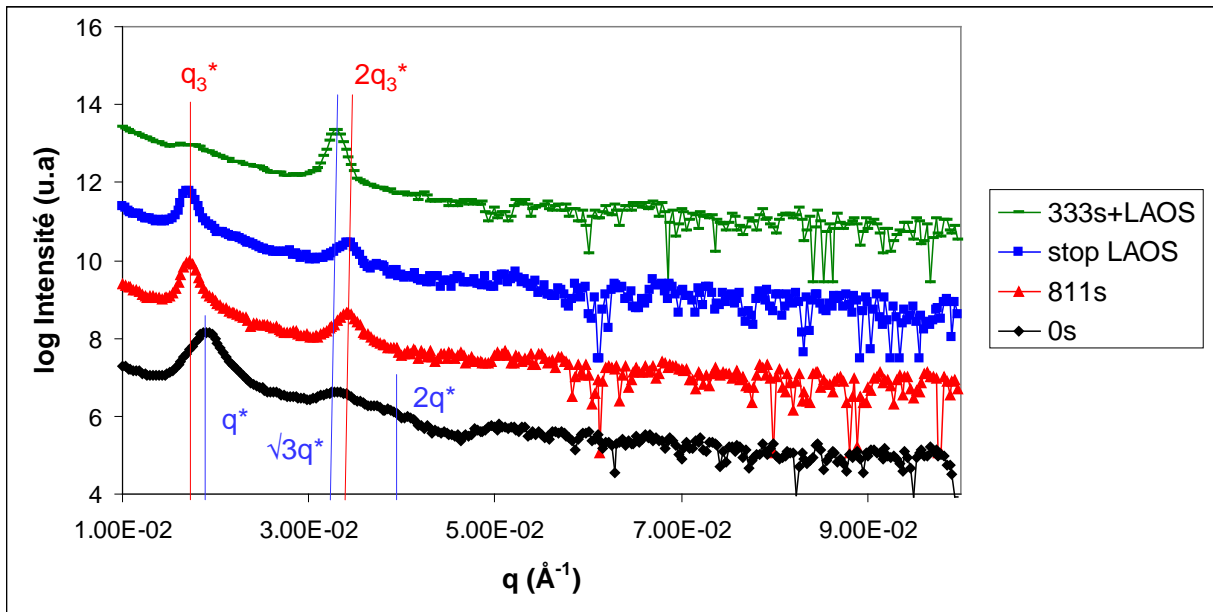
A l'équateur (a), l'intensité à l'état initial est faible et correspond au cercle d'intensité à $q^* = 1.88 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Cela correspond à une distance de répétition de 33 nm. Ensuite nous avons vu que les cylindres s'orientent suivant S_d . On remarque que le pic à $\sqrt{3}q^*$ présente une intensité élevée. En utilisant les résultats des Chapitres III et IV ($\sqrt{3}q^* = q_2^*$), on peut conclure que les plans (100) de l'hexagone ont tendance à s'orienter parallèlement au plan de cisaillement (S_d ; T_d). 333s après l'arrêt du cisaillement, l'intensité du pic à $\sqrt{3}q^*$ ($= q_2^*$) est même plus forte que celle de q^* . De plus, l'intensité à $\sqrt{12}q^*$ ($= 2q_2^*$) est elle aussi élevée, ce qui confirme que les plans de l'hexagone sont fortement orientés.

A $\text{Chi} = 45^\circ$, il existe une orientation des cylindres à l'état initial mais sans orientation des plans de l'hexagone. Pendant le LAOS, q^* se déplace vers les petites valeurs de q , il est noté q_3^* . De $q_3^* = 1.75 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, pour une distance de répétition de 36 nm. De plus, un pic de second ordre est présent à $2q_3^*$. Ce résultat rappelle la création d'une maille rectangulaire. 333s après l'arrêt du cisaillement, seul un pic à $\sqrt{3}q^*$ est présent. Ainsi pour la partie des cylindres qui conservent leur orientation initiale, le cisaillement a pour effet d'orienter les plans (100) de l'hexagone dans le plan de cisaillement (S_d ; T_d).

En conclusion, l'application d'un LAOS de faible déformation crée une orientation des cylindres dans la direction du cisaillement avec une certaine orientation des plans (100). L'orientation initiale donnée par la mise en forme de l'échantillon est conservée.



a)



b)

Figure V.6 : Intensité en fonction du vecteur de diffusion lors d'un traitement LAOS 190 °C ; 100 % ; 1 rad/s, à différents temps d'expérience.
a) à l'équateur ; b) à $\text{Chi} = 45^\circ$.

V.1.3.2 *Orientation marquée :*

La rhéologie a montré que des amplitudes de déformation de 200 % et 300 %, appliquées pendant un *LAOS* à 190 °C et 1 rad/s, engendre une orientation marquée des cylindres suivant la direction du cisaillement. Une expérience rheo-SAXS est menée à 300 % et la Figure V.7 montre des clichés à différents temps d'expériences.

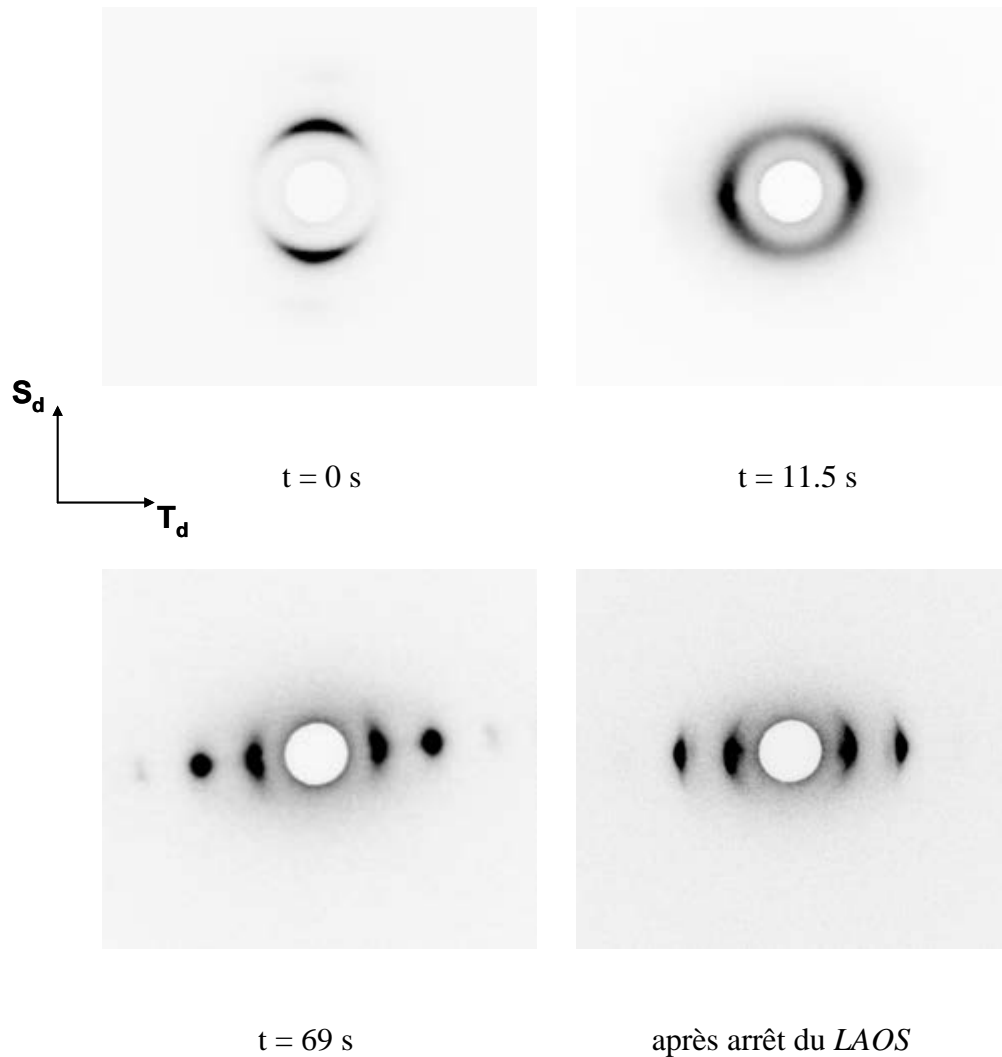


Figure V.7 : Clichés SAXS à différents moment d'une expérience LAOS à 190 °C ; 300 % ; 1 rad/s.

A l'état initial, l'échantillon présente fortuitement une orientation des cylindres à $Chi = 90^\circ$. Les cylindres sont donc perpendiculaires à la direction de cisaillement.

Dès les premières secondes de *LAOS*, l'orientation des cylindres change de direction et devient parallèle à S_d . En effet, on observe des maximums d'intensité à l'équateur dès 11.5 s d'expérience.

Lorsque le *LAOS* continue, cette orientation s'intensifie.

Les intensités en fonction de q sont tracées sur la Figure V.8.

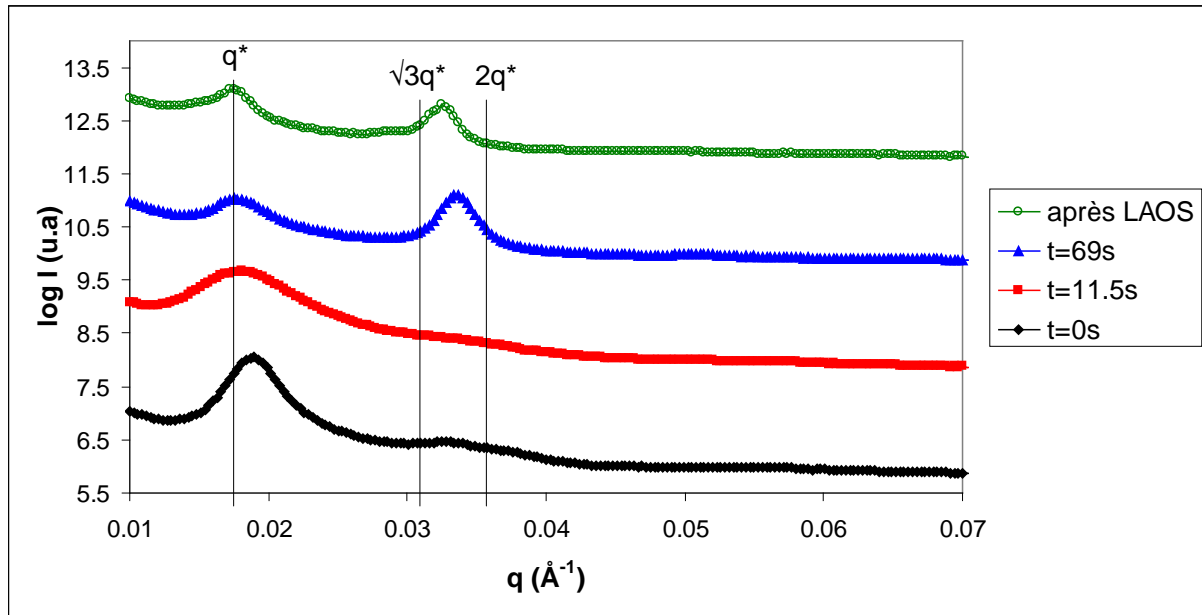


Figure V.8 : Intensité en fonction du vecteur de diffusion lors d'un traitement LAOS 190 °C ; 300 % ; 1 rad/s, à différents temps d'expérience.

Durant le LAOS, q^* va être déplacé progressivement vers les petites valeurs de q , ce qui atteste d'une augmentation de la taille des distances de répétitions. Un second pic de forte intensité est présent entre $\sqrt{3}q^*$ et $2q^*$. Il est plus proche de $\sqrt{3}q^*$ en fin d'expérience. Malgré le décalage, on attribue ce pic aux plans (110) de l'hexagone. Ce décalage peut être le fait d'une déformation de l'hexagone qui « comprimerait » la distance entre deux plans (110).

Au final, l'échantillon présente une orientation des cylindres suivant S_d . Ces cylindres sont organisés selon un hexagone déformé par le fort cisaillement imposé. Une légère orientation préférentielle du plan (100) parallèle au plan de cisaillement est également observée.

Le phénomène de réorientation des grains initialement orientés par la mise en œuvre de l'échantillon est très rapide dans ces conditions thermomécaniques. En rhéologie une

amplitude de déformation de 200 % (i.e. plus faible) permet d'atteindre un état final similaire. Afin d'essayer de discerner de façon plus précise les étapes de réorientation, la rheo-POM est utilisée en appliquant 200 % de déformation.

La Figure V.9 montre l'évolution de l'intensité transmise par le SIS-22% soumis à un LAOS 200 % ; 1 rad/s.

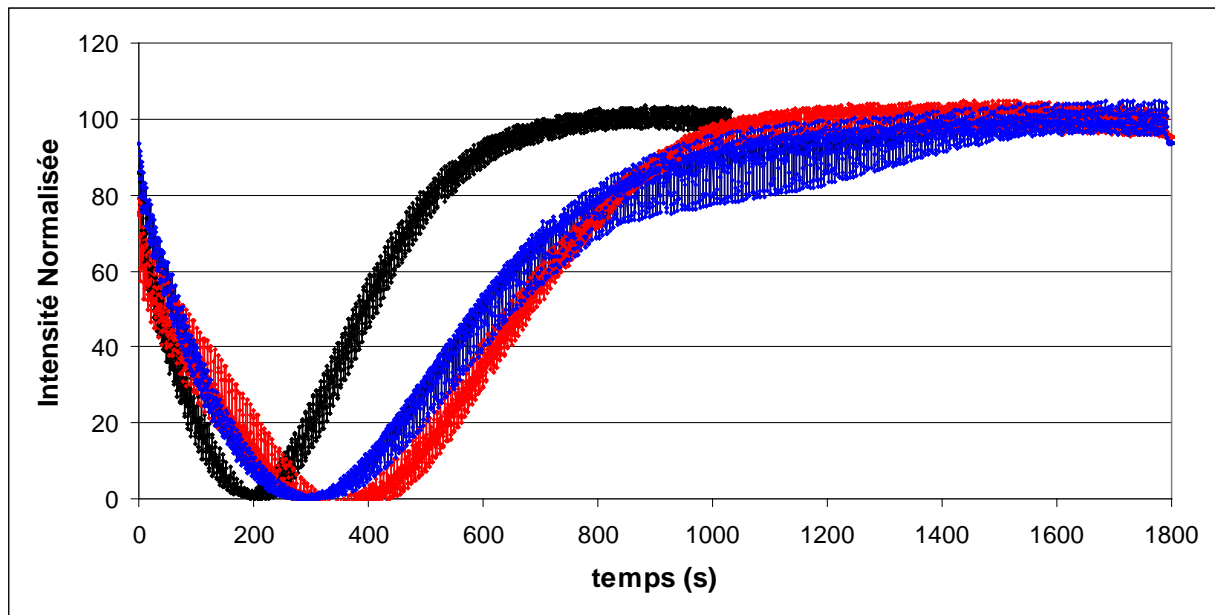


Figure V.9 : Evolution de l'intensité transmise par le SIS-22%, normalisée, durant l'application d'un LAOS ; 190 °C ; 200 % ; 1 rad/s. Les trois courbes correspondent à des expériences identiques.

Dans un premier temps l'intensité diminue, puis elle croît progressivement. Sur la première partie de la courbe, on en déduit une perte de l'orientation des cylindres préalablement orientés par la mise en œuvre. Ensuite les cylindres s'alignent suivant S_d . Ces résultats suggèrent une destruction de l'orientation préalable suivie d'une réorientation. Sur la figure V.9, nous attribuons les différences de temps de déstructuration à des orientations initiales différentes d'un échantillon à l'autre.

Lorsque l'on obtient un matériau dont l'orientation finale est marquée, la structuration se fait en deux étapes : une destruction de l'orientation initiale, puis une orientation des cylindres dans la direction de cisaillement. Ces conditions n'ont pas permis d'obtenir une forte orientation préférentielle des plans de l'hexagone.

V.1.3.3 *A plus forte fréquence :*

La rhéologie montre que l'application d'un *LAOS* à fréquence élevée n'entraîne pas d'orientation marquée des cylindres en fin d'expérience. Pour approfondir ces résultats, nous avons suivi par rheo-POM un *LAOS* à forte fréquence (10 rad/s). La Figure V.10 montre l'évolution de l'intensité transmise par le SIS-22% soumis à un *LAOS* 100 % ; 10 rad/s à 190 °C.

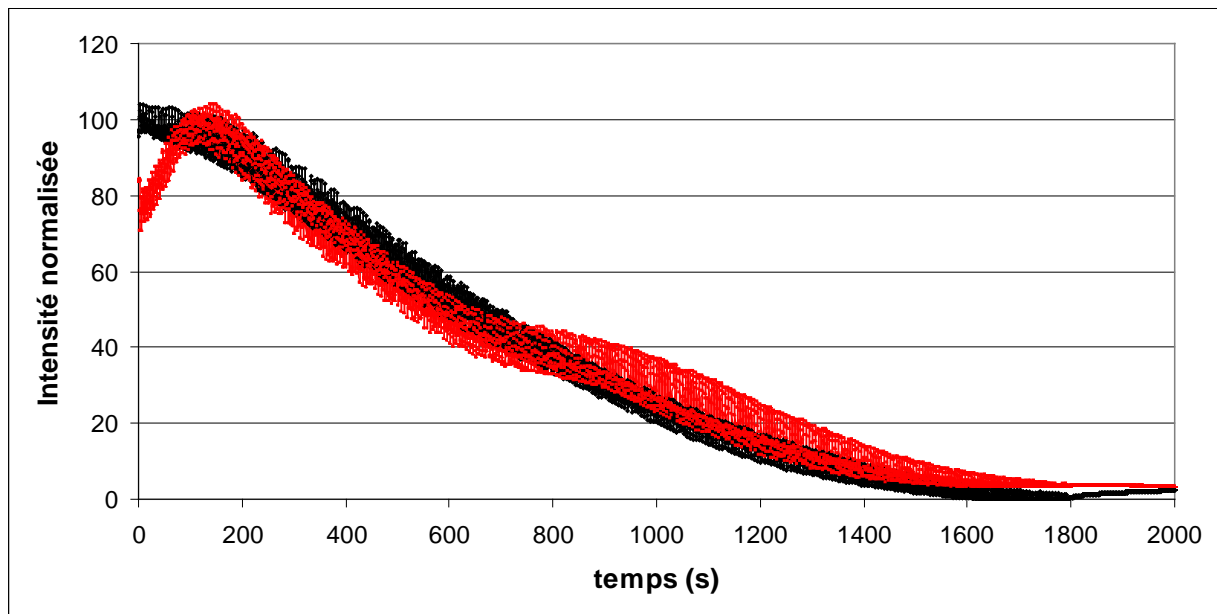


Figure V.10 : Intensité transmise normalisée pour le SIS-22% durant l'application d'un *LAOS* ; 190 °C ; 100 % ; 10 rad/s. Les deux courbes correspondent à des expériences identiques.

L'intensité diminue progressivement durant l'application du *LAOS*. Ceci est la signature d'une déstructuration du matériau.

Nous avons vu pour le SIS-17% que l'application d'un cisaillement à fréquence trop élevée n'engendrait pas d'orientation au sein du matériau. Pour le SIS-22% il entraîne de plus une destruction de l'orientation initiale. *A posteriori*, il apparaît donc que nous aurions pu utiliser ce protocole pour rendre le matériau « initialement » isotrope.

V.1.4 Conclusions :

Malgré la présence d'une orientation préalable due à la mise en œuvre, il est possible de contrôler l'orientation du matériau en utilisant des conditions thermomécaniques judicieuses. Nous avons repéré trois domaines de cisaillement qui permettent des structures différentes :

- aux faibles déformations les orientations initiales sont conservées tout en alignant des autres cylindres suivant S_d ,
- aux déformations plus fortes, les orientations préalables sont entièrement détruites puis une orientation marquée selon S_d se crée,
- aux trop forts cisaillements, les orientations initiales sont détruites et le matériau final est isotrope.

V.2 Etude du SIS-14% :

Lors de la caractérisation des copolymères (cf. Chapitre II), nous avons identifié, pour le SIS-14% des transitions thermiques : une LDT vers 185 °C et une ODT vers 230 °C. Un autre phénomène a lieu vers 120 °C que nous avons interprété comme étant une OOT. A température ambiante, ce matériau adopte une morphologie *HEX*, puis en augmentant la température, une transition ordre-ordre se produit à 120 °C pour donner une morphologie *BCC*. Dans cette partie nous allons nous intéresser au comportement de ce copolymère sous cisaillement à des températures proches de la T_{OOT} .

V.2.1 120°C :

Nous utilisons la rheo-POM pour déterminer la présence d'anisotropie dans le matériau. La Figure V.11 monte l'évolution de l'intensité transmise par le SIS-14% durant et après des traitements *LAOS* à 120 °C ; 1 rad/s et pour différentes déformation.

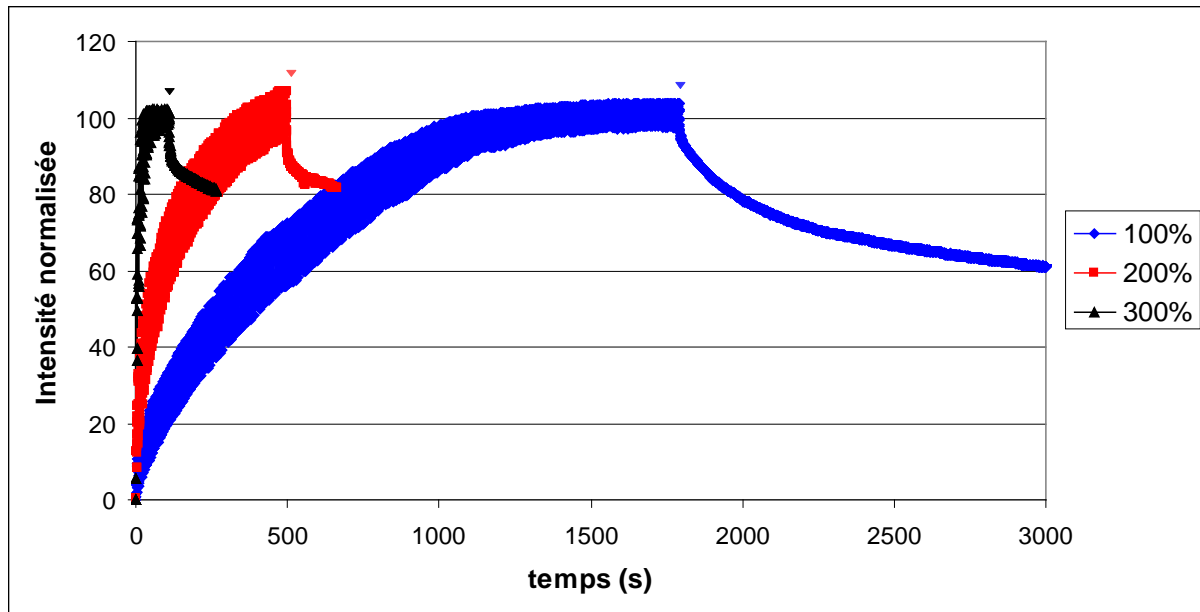


Figure V.11 : Intensité transmise normalisée, en POM, pour le SIS-14% durant et après des traitements LAOS à 120 °C ; 1 rad/s et pour différentes amplitudes de déformation. L'arrêt du LAOS est matérialisé par les triangles.

A 120 °C, la température est proche de la T_{OOT} du matériau. On se trouve donc à la frontière entre les morphologies *HEX* et *BCC*.

Sur la Figure V.11, l'intensité augmente durant le LAOS et ce, quelle que soit l'amplitude de déformation appliquée. Cette augmentation d'intensité est le fait d'une augmentation de l'anisotropie dans le matériau. Or, la morphologie *BCC*, même orientée, ne peut pas créer ce phénomène. On en conclut que le matériau présente donc une morphologie *HEX* dont au moins une partie des cylindres est aligné suivant S_d . De plus, quand la déformation augmente, la structuration devient rapide, ce qui est cohérent avec ce que l'on a pu observer pour le SIS-17%.

Cependant, à l'arrêt du cisaillement l'intensité diminue. Elle semble suivre une exponentielle décroissante qui ne tend pas vers zéro. On en déduit une lente perte d'anisotropie. Deux hypothèses sont possibles : soit les cylindres perdent en partie leur orientation suivant S_d , soit il y a une transition vers la phase *BCC*. Nous ne pouvons répondre à cette question à ce stade de l'étude.

Une expérience en rhéologie, similaire à celle menée pour le SIS-17%, est effectuée pour un LAOS à 120 °C ; 100 % ; 1 rad/s. La Figure V.12 montre le résultat obtenu.

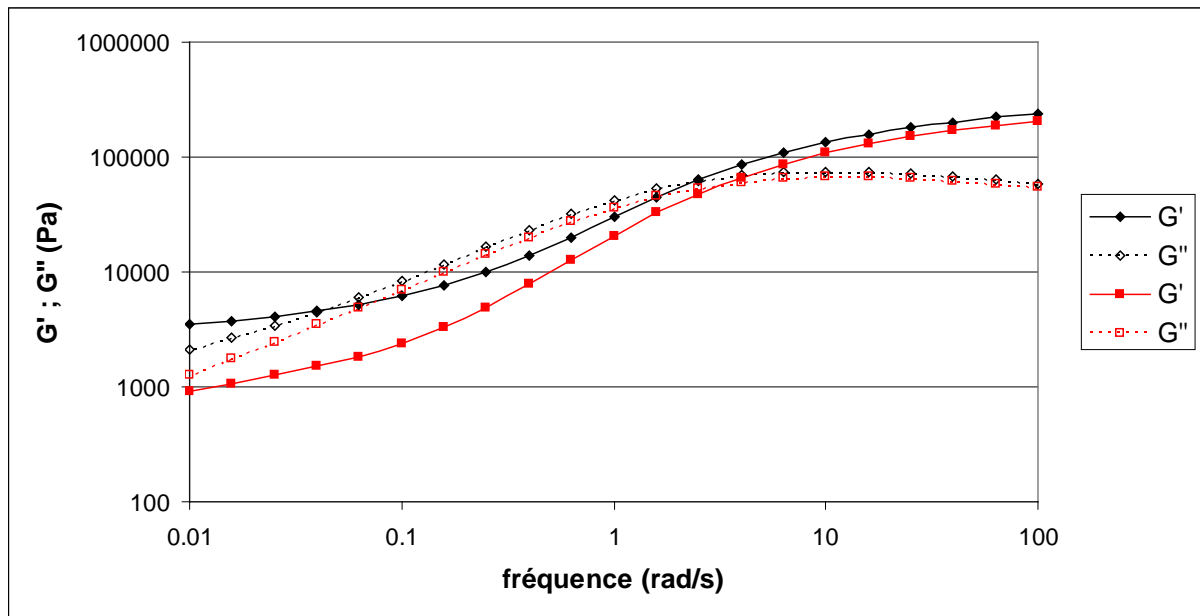


Figure V.12 : Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) lors de balayage en fréquence à 120 °C ; 5 % de déformation, d'un SIS-14% :

◆ = état initial ; ■ = après un LAOS 100 % ; 1 rad/s.

Le croisement à environ 0.04 rad/s présent lors de la mesure initiale a disparu après le LAOS. De plus, on observe une diminution des modules à basses fréquences. Ce comportement, bien que moins marqué, rappelle celui du SIS-17%. La baisse des modules est moins importante, certainement du fait de la désorganisation progressive observée en POM. Ce résultat confirme l'orientation partielle de cylindres dans la direction du cisaillement suite à l'application d'un LAOS.

V.2.2 140 °C :

Des expériences en rheo-POM ont aussi été menées à 140 °C. La Figure V.13 montre l'évolution de l'intensité durant et après un LAOS à 200 % ; 1 rad/s.

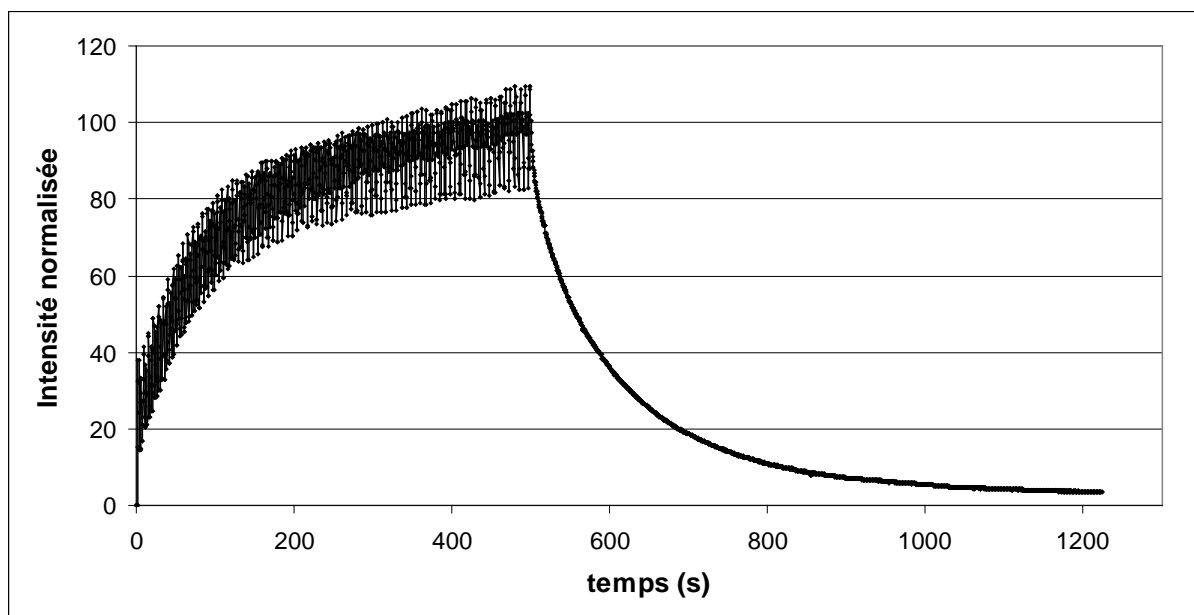


Figure V.13 : Evolution de l'intensité lumineuse transmise normalisée pour le SIS-14% durant l'application d'un LAOS 140°C ; 200 % ; 1 rad/s. Le triangle marque la fin de cisaillement.

A cette température, le copolymère présente clairement une morphologie initiale sphérique. Cependant l'application d'un LAOS à cette température engendre une augmentation de l'anisotropie. En effet l'intensité augmente au cours du LAOS, ce qui suggère une orientation de cylindres. L'intensité baisse progressivement à l'arrêt du cisaillement, jusqu'à s'annuler totalement.

Afin de compléter ces résultats, une expérience de rheo-SAXS a été réalisée dans les mêmes conditions thermomécaniques. La Figure V.14 montre des clichés SAXS à différents moments de l'expérience.

En complément, la Figure V.15 montre l'évolution de l'intensité moyennée sur le cercle azimuthal en fonction du vecteur de diffusion pour les 4 clichés SAXS.

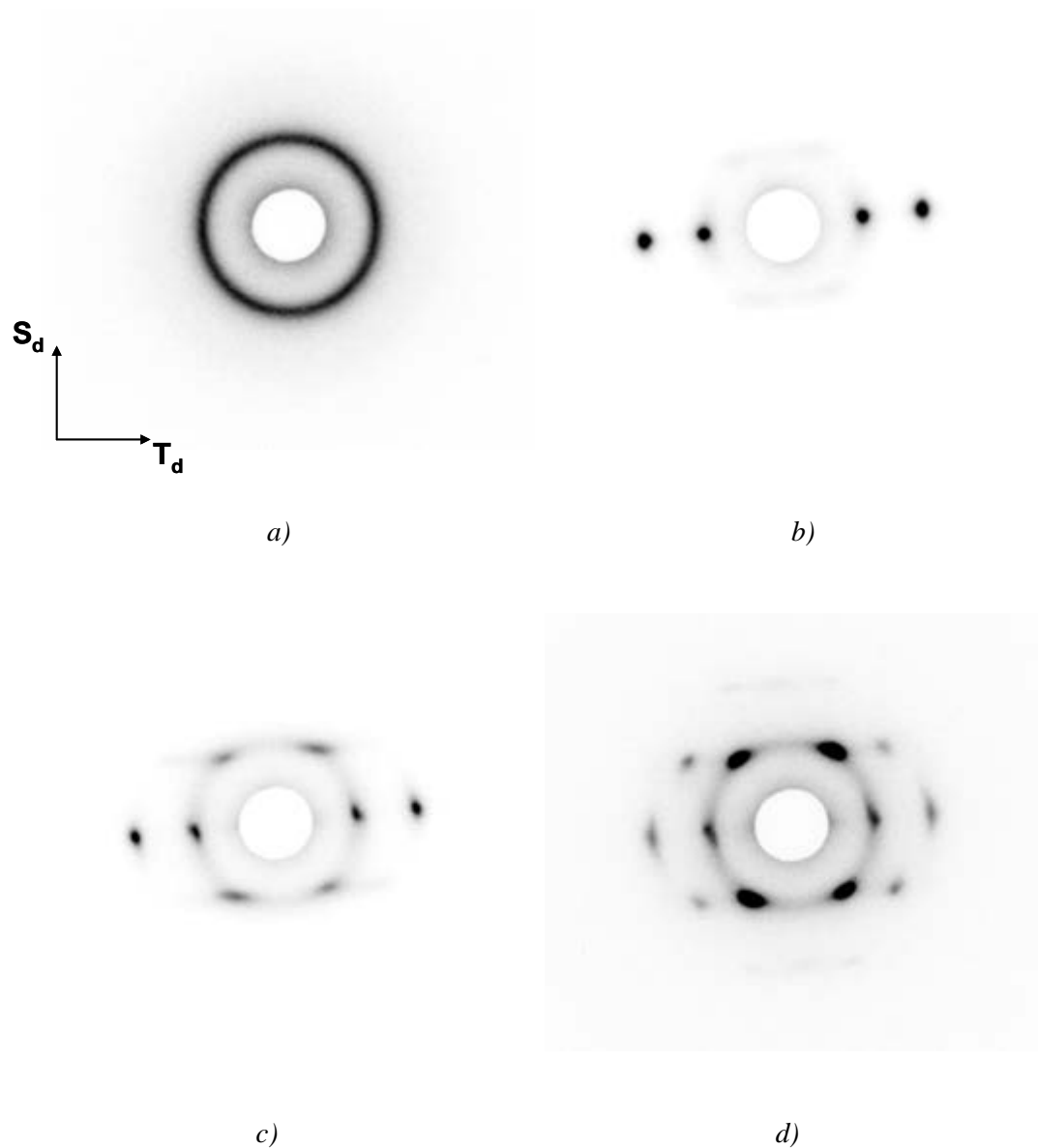


Figure V.14 : Clichés SAXS effectué pour un SIS-14% lors d'un LAOS ; 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s.

a) à $t = 0s$; b) durant le LAOS ; c) à l'arrêt du LAOS ; d) 690s après l'arrêt du LAOS.

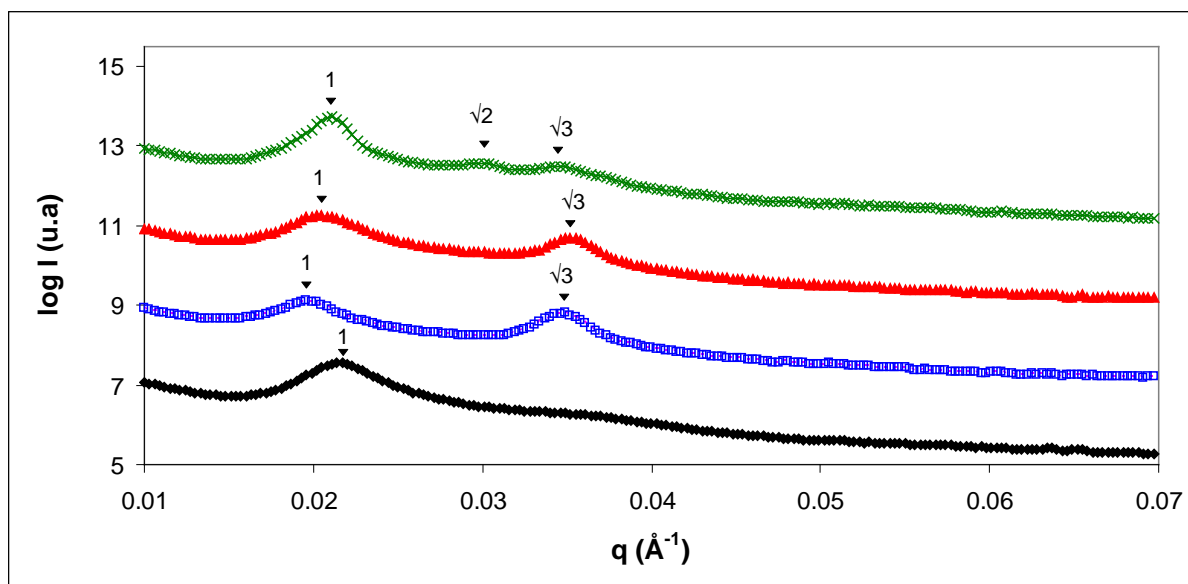


Figure V.15 : Intensité diffusée par le SIS-14% en fonction de q à différents temps d'un LAOS à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$; $200\text{ }\%$; 1 rad/s .

◆ $t = 0\text{ s}$; ■ durant le LAOS ; ▲ à l'arrêt du LAOS ;
X 690s après l'arrêt du LAOS.

Le numéro au dessus des triangles est le rapport q/q^* .

A l'état initial, on observe sur la Figure V.14 un cercle d'intensité constante quelque soit χ . Le matériau est donc isotrope. Sur la Figure V.15, un seul pic est discerné montrant une faible organisation des sphères.

Durant le LAOS, 4 spots placés sur l'équateur sont observés sur la Figure V.14. Ceux-ci se situent à q^* et $\sqrt{3}q^*$ (Figure V.15). De plus, la valeur de q^* est déplacé vers les petites valeurs de q attestant d'une modification de la distance de répétition. q^* passe de $2.17 \times 10^{-2}\text{ }\text{\AA}^{-1}$ (28 nm) à $1.96 \times 10^{-2}\text{ }\text{\AA}^{-1}$ (32 nm). Le matériau présente donc une morphologie *HEX* orientée suivant S_d . Ces résultats confirment les résultats observés en microscopie optique. Le cisaillement a donc pour effet d'engendrer une transition ordre-ordre inverse de celle observée lors d'une montée en température. De plus ces cylindres nouvellement créés s'orientent suivant S_d . L'intensité du pic à $\sqrt{3}q^*$ augmente tout au long du LAOS (résultat non montré ici) : on en déduit une orientation progressive des plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement.

Dès l'arrêt du cisaillement (Figure V.14 d), l'intensité des spots aux équateurs diminue et 4 spots supplémentaires sont visibles à q^* et $\chi = 60, 120, 240$ et 300 ° . De plus, 4 spots à $\sqrt{2}q^*$ apparaissent vers $\chi = 45, 135, 225$ et 315 ° .

Suite à l'arrêt du cisaillement, à $T = 140\text{ °C}$ fixée, l'intensité des spots équatoriaux diminue dans le temps, tandis que celle des 4 nouveaux spots à q^* et des 4 spots à $\sqrt{2}q^*$ augmente. L'enchaînement de fortes intensité à q^* ; $\sqrt{2}q^*$ et $\sqrt{3}q^*$ est caractéristique d'une morphologie *BCC*. A la fin de l'expérience, on observe donc une majorité de *BCC* et quelques grains de *HEX* orientés suivant S_d . La présence des deux phases est montré sur la Figure V.16 où l'intensité, moyennée sur une plage de q autour de q^* , est tracé en fonction de l'angle azimutal. A des temps plus longs, la morphologie *HEX* disparaît (cf. V.11).

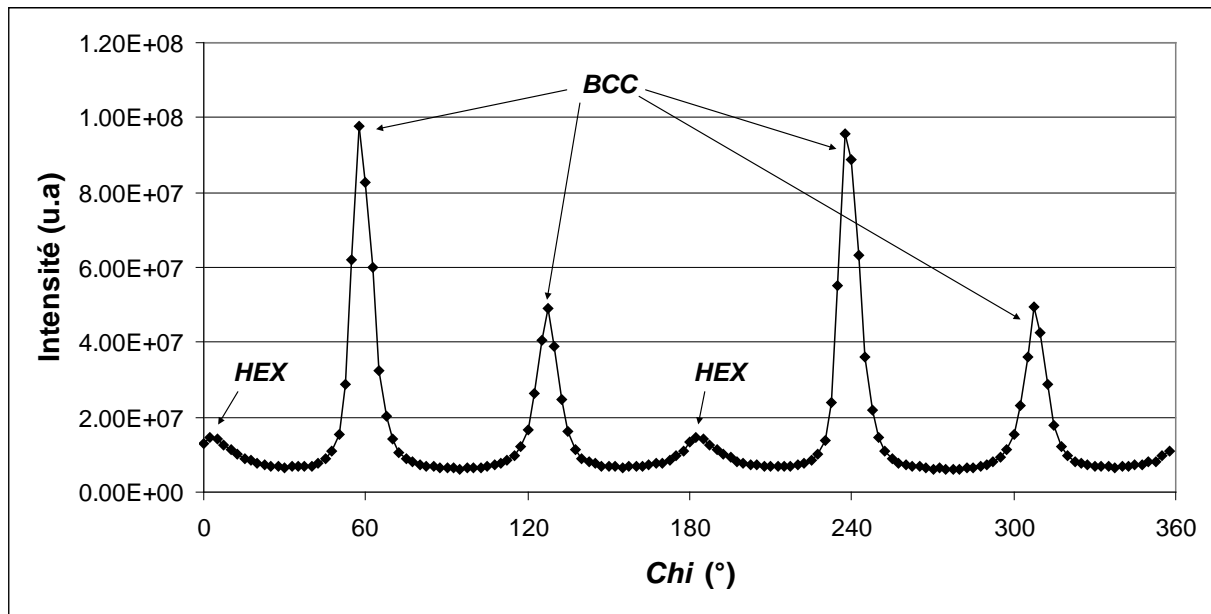
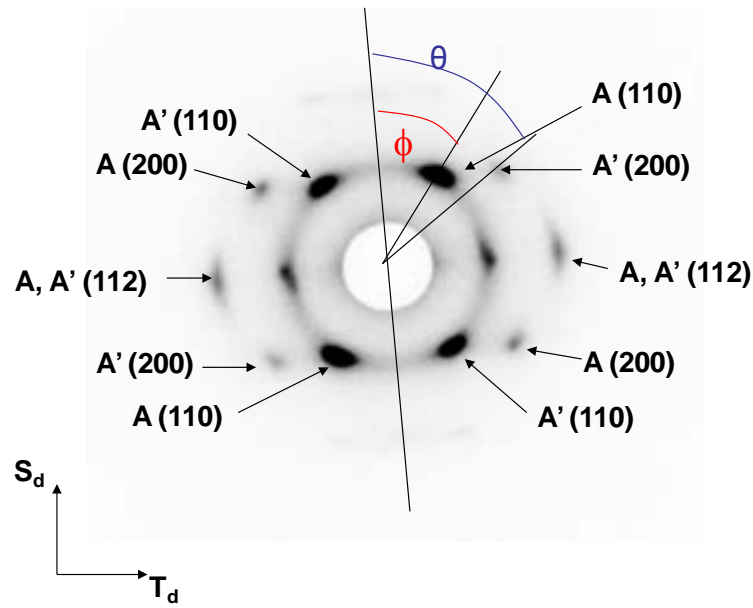
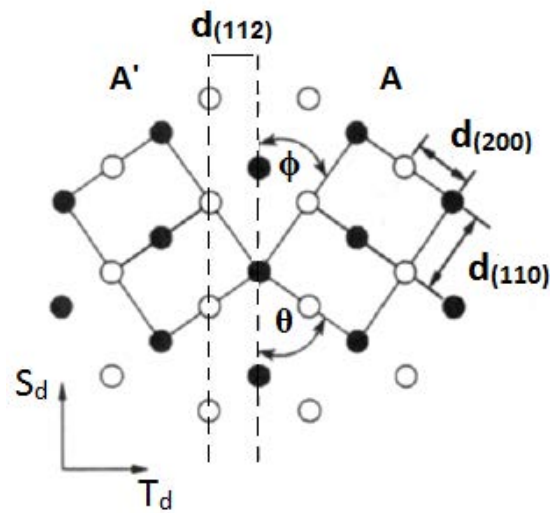


Figure : V.16 : Intensité moyennée de $q = 1.6 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ à $q = 2.6 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$, en fonction de l'angle azimutal χ . Ce graphique correspond au cliché d) de la Figure V.12.

On remarque une orientation préférentielle de la morphologie *BCC* du fait de la présence de spots bien définis et non d'un cercle tout le long de χ . Cette structure est identifiée comme étant une *BCC-jumelle* (voir Chapitre I ¹²⁰). La Figure V.17 montre l'identification des spots et la projection cristallographique suivant le plan (S_d ; T_d).



a)



b)

Figure V.17 : a) Identification des spots caractéristique de la structure BCC-jumelle
b) projection cristallographique de la structure BCC-jumelle vu du plan (S_d ; T_d) adapté de Almdal et al ¹²⁰.

A 140 °C, le SIS-14% présente une morphologie sphérique. A l'état initial, celle-ci ne présente pas d'orientation préférentielle du fait de l'anisotropie vue en SAXS (cf. Figure V.14 a). Au début du LAOS, nous pouvons émettre l'hypothèse que la T_{OOT} va augmenter et devenir supérieure à 140 °C sous l'effet du cisaillement. Ce phénomène entraîne une transition de la morphologie BCC vers la morphologie HEX qui s'oriente suivant S_d . A l'arrêt

du *LAOS*, la T_{OOT} revient à une valeur d'environ 120 °C, ce qui engendre un retour à la morphologie *BCC* qui présente cette fois-ci, des orientations préférentielles.

Ce phénomène de transition ordre-ordre induit par un cisaillement effectué au dessus de la T_{OOT} du matériau a également été observé par Koppi *et al.*¹¹⁰ sans avancer d'explication. Lors de l'étude bibliographique, nous avons vu que le cisaillement augmente la T_{ODT} en diminuant l'influence des fluctuations de composition anisotropes^{137,138}. Or, la transition ordre-ordre, *HEX* → *BCC*, est elle-aussi régie par l'apparition de fluctuations¹⁵⁴. Ainsi, en couplant des données aux résultats obtenus, on peut considérer que le cisaillement induit une augmentation de la valeur de la T_{OOT} .

De plus Kimishima *et al.*¹⁵⁵ ont étudié la transition de la morphologie *HEX* préalablement orienté vers la morphologie *BCC* par variation de température. Il en résulte la même structure *BCC-jumelle*. Ils proposent un mécanisme de transition par scission des cylindres en sphères en passant par un état de cylindres déformés.

Il est intéressant de noter qu'à cette même température, l'application d'un *STS* à 1s⁻¹ durant 90 s engendre l'observation des mêmes phénomènes en rheo-SAXS. Des conclusions identiques sont donc tirées. La Figure V.18 montre le cliché SAXS 1000 s après l'arrêt du *STS*. Les spots à q^* à $\chi = 0^\circ$ et 180° ne sont plus présents. Ce temps est donc suffisant pour voir la disparition totale de la morphologie *HEX* comme présumé pour l'expérience en *LAOS*.

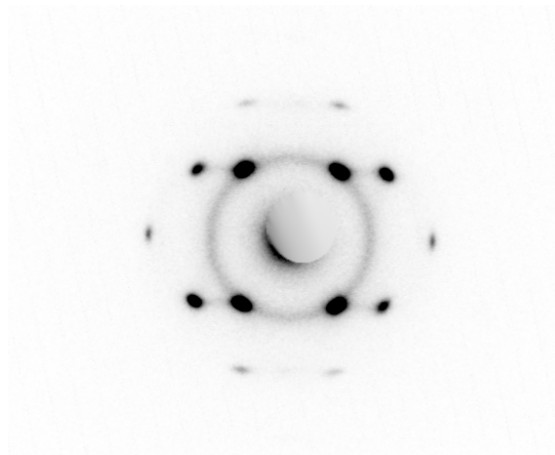


Figure V.18 : Cliché SAXS effectué 1000 s après l'arrêt de l'application d'un *STS* à 140 °C ; 1s⁻¹ durant 90s, observé selon (S_d ; T_d).

V.2.3 Influence de la température :

L'influence de la température a été analysée entre 120 °C et 150 °C. En effet à 110 °C, il est impossible d'effectuer des expériences en rheo-POM à cause de trop forte viscosité du copolymère.

La figure V.19 montre l'évolution de l'intensité transmise obtenue pendant et après l'application d'un LAOS 200% ; 1 rad/s à différentes températures. Il faut préciser qu'à 150 °C cette intensité n'a pas été normalisée car sa variation était très faible. Nous l'avons portée selon l'échelle en unité arbitraire du logiciel d'acquisition du microscope.

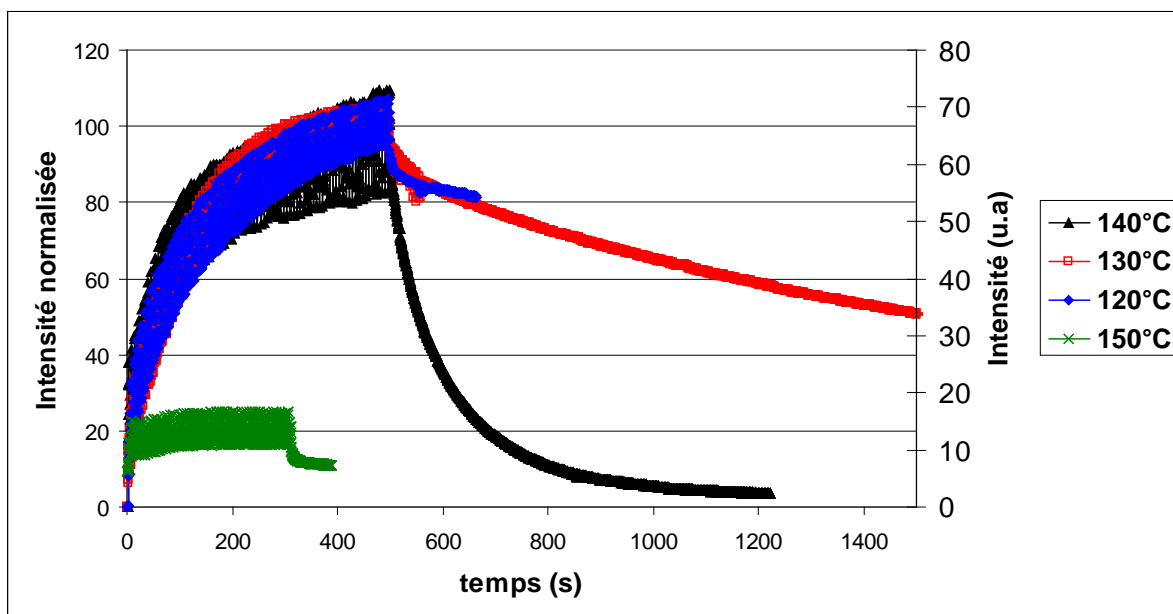


Figure V.19 : Evolution de l'intensité transmise durant et après l'application d'un LAOS 200 % ; 1 rad/s à différentes températures. Le LAOS est stoppé à 500 s. De 120 °C à 140 °C les intensités sont normalisées (échelle de gauche) ; à 150 °C l'intensité est en u.a (échelle de droite).

De 120 °C à 140 °C, l'application d'un LAOS entraîne la formation de cylindres puis leur orientation suivant S_d . De plus, la Figure V.16 montre que le temps de structuration ne semble pas dépendre de la température. Ce résultat est en désaccord avec ce que nous avons obtenu pour le SIS-17%. Cependant, dans ce dernier cas l'orientation était effectuée dans une gamme de température sensiblement inférieure à la T_{OOT} , contrairement à ce qui a été fait ici.

A l'arrêt du cisaillement, le matériau adopte de nouveau la morphologie *BCC*. Ce phénomène est mis en évidence par la diminution de l'intensité à l'arrêt du cisaillement. On remarque que la cinétique de transition est différente suivant la température à laquelle le *LAOS* est appliqué. En effet cette transition *HEX* \rightarrow *BCC* est d'autant plus rapide que la température est élevée. Les raisons vraisemblables de ce comportement sont d'une part la mobilité moléculaire plus grande à haute température et, d'autre part, un écart plus important vis-à-vis de la T_{OOT} .

A 150 °C, l'intensité transmise n'augmente que très peu durant l'application du *LAOS*. Les fluctuations dues à l'orientation moléculaire sont plus importantes que la variation globale. Ainsi, il semble que dans ces conditions mécaniques, la valeur de la T_{OOT} soit augmenté d'environ 20 °C : écart entre 140 °C, température à laquelle l'orientation se produit encore et 120 °C, température de la *OOT* sans cisaillement. Cette augmentation de 20 °C est en bon accord avec l'observation de Koppi *et al.* ¹¹⁰.

V.2.4 *Comportement de la phase HEX orienté lors d'un refroidissement.*

La Figure V.20 montre l'évolution de l'intensité transmise en rheo-POM durant et après un traitement *LAOS* à 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s. A l'arrêt du cisaillement le matériau peut être maintenu à 140 °C (comme précédemment dans le chapitre) ou refroidi à une vitesse de 30 °C/min à partir de différents instants après l'arrêt du cisaillement.

A l'arrêt du cisaillement, si la température est maintenue à 140 °C, le SIS-14% va subir une transition ordre/ordre *HEX* \rightarrow *BCC*. En revanche, lorsque l'échantillon est refroidi, la morphologie *HEX* peut être conservée. En effet l'intensité transmise se stabilise, voire augmente légèrement dès le moment où l'échantillon est refroidi. Ainsi, on peut conserver une morphologie de type *HEX* en figeant la phase polystyrène si on refroidit suffisamment vite en dessous de la T_g de cette phase.

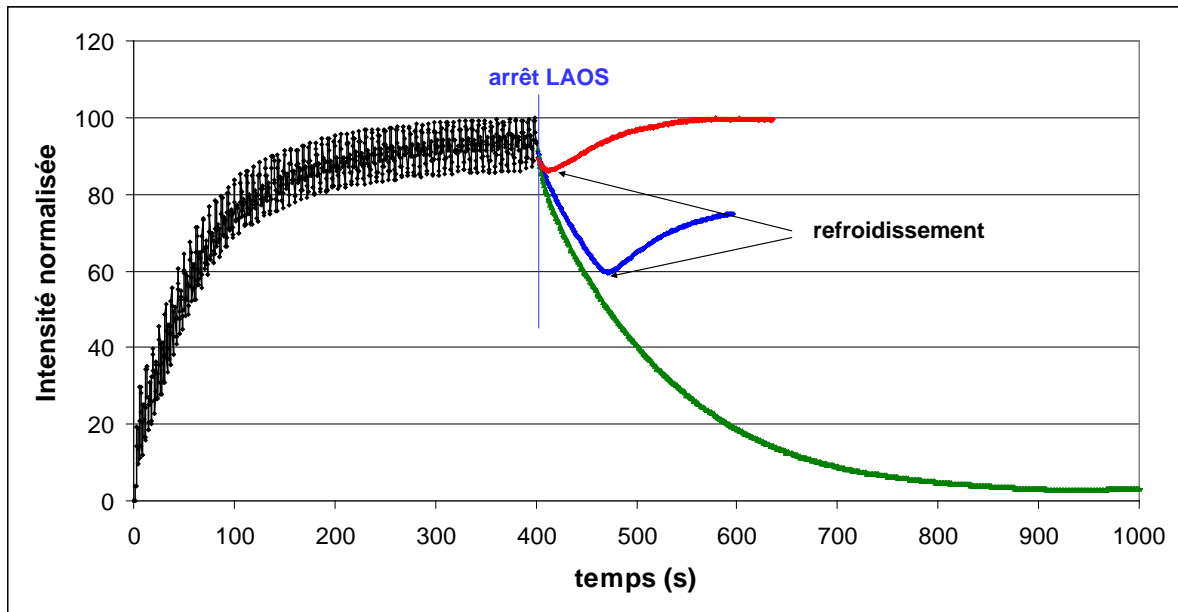


Figure V.20 : Evolution de l'intensité transmise par le SIS-14%, durant et après un LAOS 140 °C ; 200 % ; 1 rad/s. En vert la température est maintenue à 140 °C ; en rouge l'échantillon est refroidi dès l'arrêt du LAOS ; en bleu l'échantillon est refroidi 70 s après l'arrêt du LAOS.

A ce propos, des analyses TEM ont été effectuées d'une part, sur un échantillon référence ayant été maintenu à 140 °C pendant 2 heures sans cisaillement et d'autre part, sur un échantillon ayant subi un LAOS à 140 °C ; 100 % ; 1 rad/s un refroidissement immédiat. Les clichés sont portés sur la Figure V.21.

Il apparaît clairement que pour l'échantillon ayant subi le LAOS, une certaine orientation subsiste alors que des grains désordonnés apparaissent sur le cliché de la référence (a). Par ailleurs, on constate sur ces clichés que les cylindres présentent plutôt une allure de « chapelets » de sphères alignées, comme une signature du passage à l'état de sphères au dessus de la T_{OOT} .

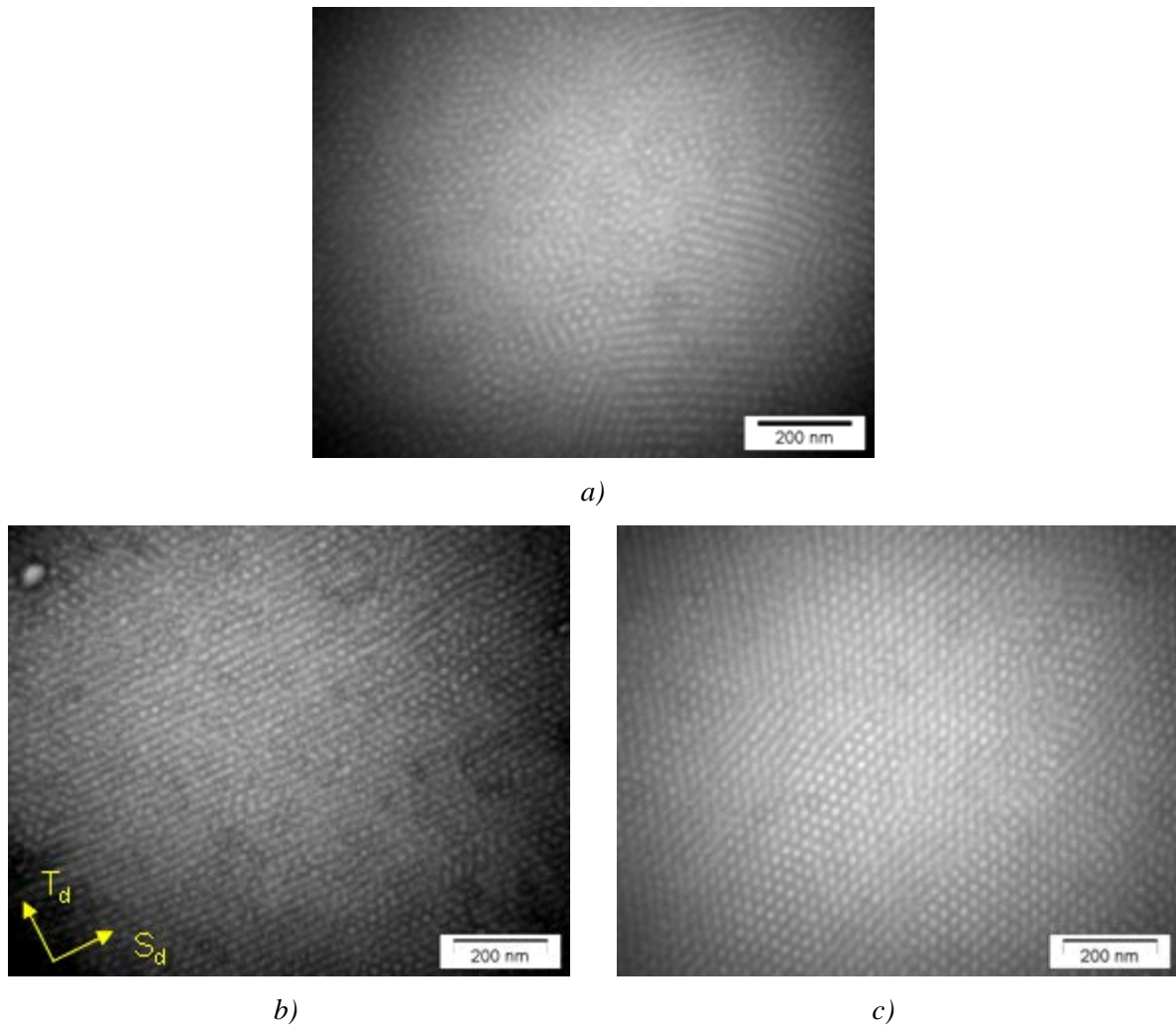


Figure V.21 : Clichés TEM du SIS-14%

- a) suite à un maintien à 140 °C durant 2h et refroidissement rapide.
- b) suite à un LAOS à 140 °C ; 100 % ; 1 rad/s et refroidissement rapide.
- c) identique à b) mais vu selon le plan (N_d ; T_d).

V.3 M52N :

V.3.1 Comportement sous cisaillement :

Le comportement du M52N sous cisaillement est étudié à deux températures. Une proche de la T_{ODT} ; 150 °C, et une médiane entre nos deux bornes : 120 °C.

Nous avons vu lors de l'étude bibliographique (I.4.3.1) qu'il est possible d'orienter les lamelles de différentes manières. Nous allons utiliser différents types de sollicitation afin de voir leurs influences sur la structure finale obtenue.

Le rheo-SAXS est la technique privilégiée pour cette étude. Nous aurons donc uniquement des informations contenues dans le plan (S_d ; T_d) ce qui rend impossible la détection des lamelles parallèles à ce plan (exception faite d'une absence totale de signal pouvant résulter d'une orientation macroscopique des lamelles suivant ce plan).

Encore une fois, deux types de cisaillement sont utilisés : le *STS* et le *LAOS*.

V.3.1.1 Comportement du M52N sous STS :

La Figure V.22 montre des clichés SAXS effectués avant, durant et après une expérience *STS* à une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} durant 90 s.

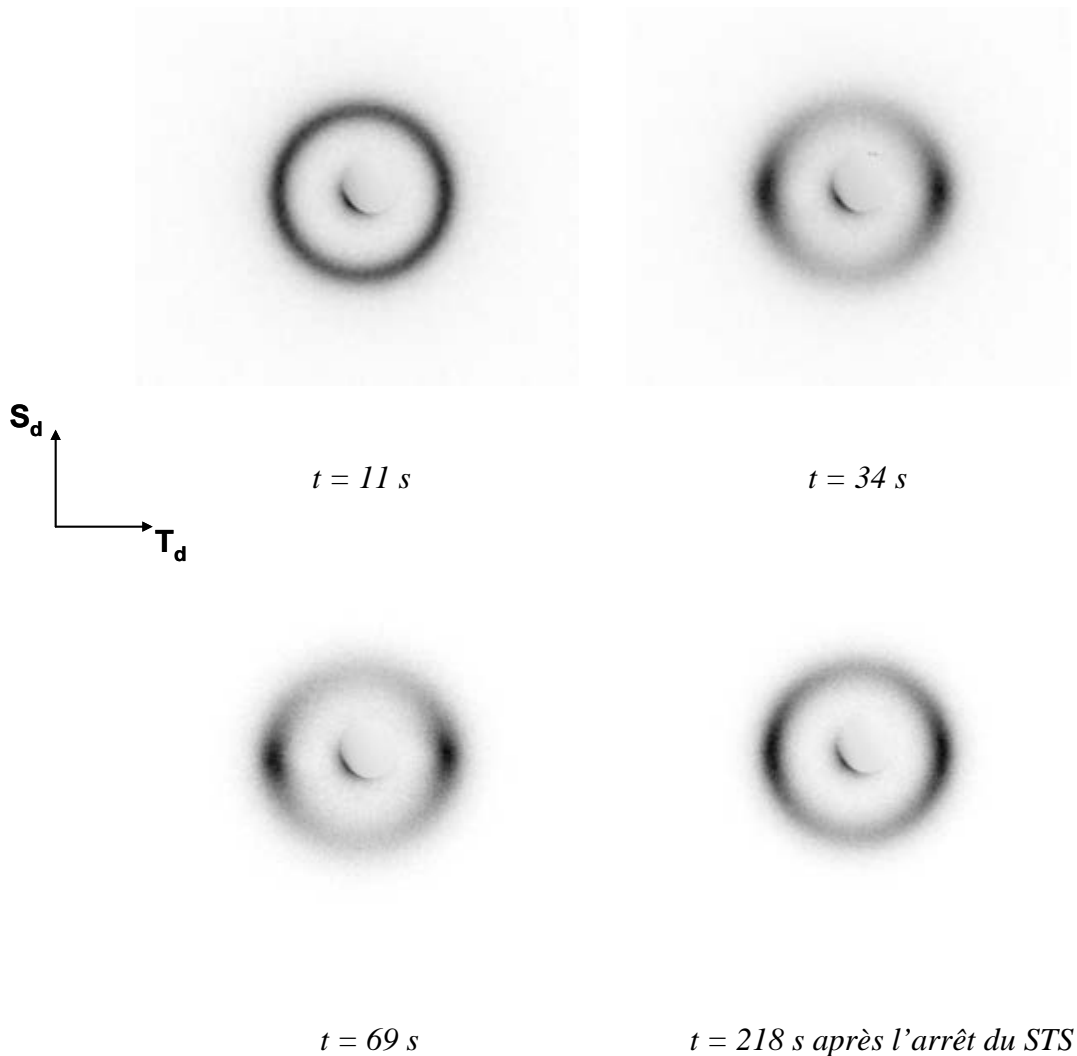


Figure V.22 : Clichés SAXS du M52N à différents temps d'une expérience STS ; 1 s^{-1} pendant 90 s ; à 120°C .

A $t = 0$ s, le cliché, non montré ici, présente un cercle d'intensité à q^* , le matériau est isotrope.

Dès l'application du STS, les clichés de la Figure V.22 montrent une anisotropie par la présence de 2 maximums d'intensité présents à l'équateur. Cette configuration correspond à une orientation des lamelles parallèlement au plan (S_d ; N_d). Cette orientation est observée tout au long de l'application du cisaillement et elle est conservée à l'arrêt de celui-ci.

Dans le but de mieux observer l'évolution de l'intensité à q^* , la Figure V.23 montre l'intensité moyennée sur une faible plage de q autour de q^* en fonction de l'angle azimutal.

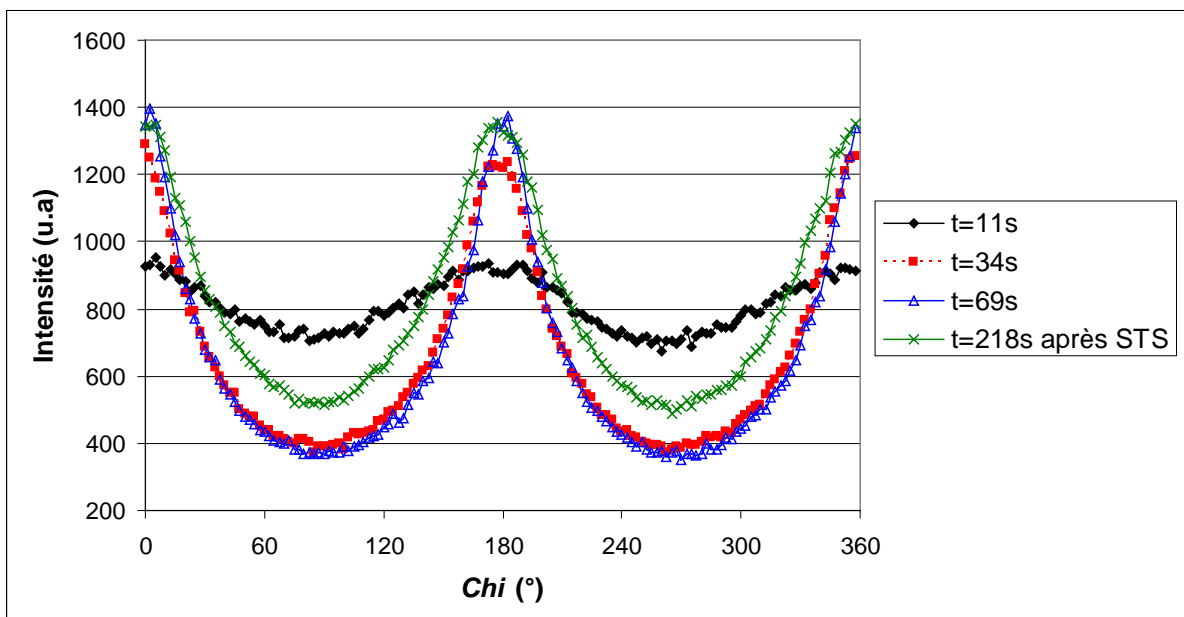


Figure V.23 : Intensité moyennée sur une plage de q aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal au cours d'un STS 1 s^{-1} ; 90 s ; 120 °C

L'intensité des spots à l'équateur augmente jusqu'à 69 s, temps pour lequel un équilibre est atteint. A l'arrêt du cisaillement cette orientation est conservée.

Des expériences similaires ont été menées pour des vitesses de déformation de 0.5 s^{-1} et 10 s^{-1} et des résultats identiques ont été obtenus.

Une expérience de $STS \ 1 \text{ s}^{-1}$; 90s a été effectuée à 150 °C . On retrouve une orientation des lamelles parallèles à $(S_d ; N_d)$ au cours du cisaillement. Cependant, le matériau va relaxer et redevenir isotrope très rapidement après l'arrêt du STS . Manifestement, cette température est trop proche de la T_{ODT} du matériau.

L'application d'un STS , à des vitesses relativement faibles, va engendrer une orientation des lamelles parallèlement à $(S_d ; N_d)$. On ne peut cependant pas savoir si cette orientation est la seule présente dans le matériau ou si ces lamelles coexistent avec des lamelles orientées parallèlement à $(S_d ; T_d)$. Si on se réfère à la l'étude bibliographique, nous pouvons nous attendre à un mélange des deux orientations. En effet, les faibles vitesses de déformations semblent entraîner une orientation des lamelles parallèlement au plan $(S_d ; T_d)$.

V.3.1.2 Comportement du M52N sous LAOS :

La Figure V.24 montre des clichés SAXS obtenus à différents moments d'une expérience $LAOS$; 50 % ; 40 rad/s ; 120 °C durant 760 s.

L'échantillon est isotrope au départ de l'expérience comme montré par le cliché sur la Figure V.24 à $t = 0 \text{ s}$.

L'application du $LAOS$ va engendrer la disparition progressive du cercle d'intensité à q^* au profit de deux spots situés à $Chi = 90 \text{ °}$ et $Chi = 270 \text{ °}$. (Figure V.24 $t = 115 \text{ s}$ et $t = 748 \text{ s}$). Cette configuration est conservée après l'arrêt du cisaillement. Nous analysons ces deux spots comme une orientation des lamelles parallèlement au plan $(N_d ; T_d)$.

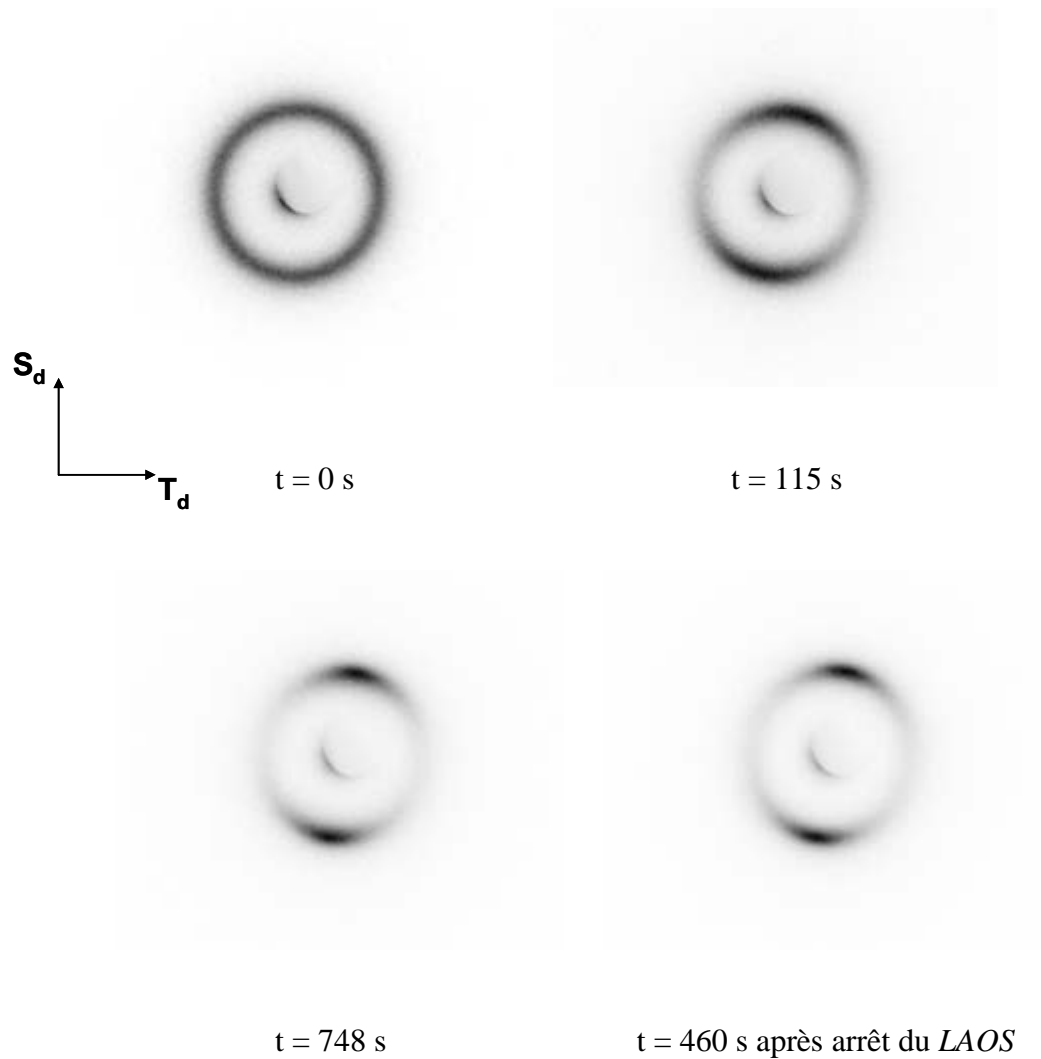


Figure V.24 : Clichés SAXS du M52N à différents temps d'une expérience LAOS ; 50 % ; 40 rad/s ; à 120 °C.

Dans le but de mieux observer l'évolution de l'intensité à q^* , la même méthode que précédemment est utilisée. La Figure V.25 montre le résultat obtenu.

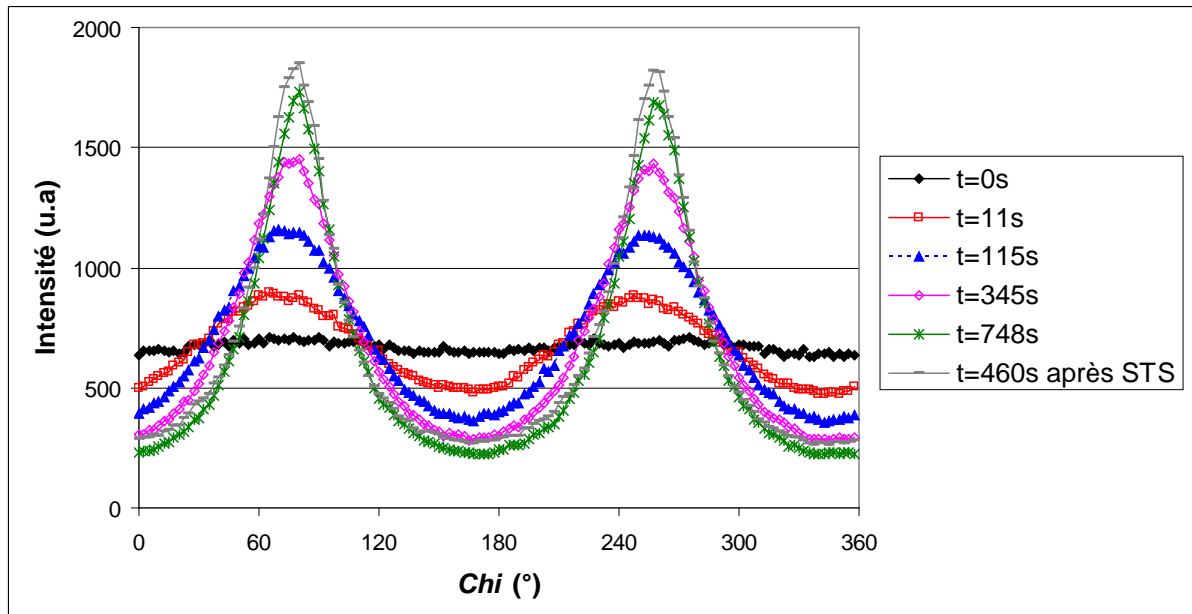


Figure V.25 : Intensité moyennée sur une plage de q aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal au cours d'une expérience LAOS ; 50 % ; 40 rad/s ; 120 °C.

L'intensité à $\text{Chi} = 90^\circ$ et $\text{Chi} = 270^\circ$ augmente tout au long de l'expérience et reste stable, voire augmente légèrement, après l'arrêt du LAOS. Ces résultats confirment une orientation progressive des lamelles parallèlement au plan (N_d ; T_d).

Encore une fois il est impossible de savoir si une orientation suivant (S_d ; T_d) est aussi générée par l'application du LAOS.

Un mélange des deux orientations citées est envisageable. En effet Gupta *et al.*⁸⁷ montre que le mécanisme d'obtention d'une orientation parallèle à (S_d ; T_d) voit une disparition rapide des lamelles orientées suivant (S_d ; N_d), ce qui donne un matériau à deux directions préférentielles ((S_d ; T_d) et (N_d ; T_d)). Dans notre cas, nous obtenons effectivement une orientation selon (N_d ; T_d) qui se renforce au cours du temps. De plus, à partir d'environ 600 s de LAOS, le maximum d'intensité se stabilise.

Notre résultat peut-être expliqué par le phénomène de *kink band*. Qiao *et al.*⁹² émettent l'hypothèse de l'existence de plusieurs régimes dépendant de la déformation pour l'alignement des lamelles suivant (S_d ; T_d). Un de ces régimes voit une coexistence de cet alignement avec celui suivant (N_d ; T_d) grâce à la présence de ces *kink band*.

Des expériences similaires ont été menées à 100 % et 150 % de déformation (non montrés ici). Elles montrent également un alignement des lamelles suivant (N_d ; T_d).

D'autres expériences ont été menées à 150 °C. L'alignement obtenu est identique mais, de la même manière que pour le STS, la structure n'est pas conservée à l'arrêt du cisaillement.

V.3.2 M52N orienté soumis à une montée en température :

Suite à l'orientation du M52N par un LAOS ; 50 % ; 40 rad/s ; 120 °C, conduisant à un alignement visible des lamelles suivant (N_d ; T_d), l'échantillon est chauffé à une vitesse de 10 °C/min et est observé en SAXS.

Afin de voir l'influence de la température sur la structure du M52N, l'intensité moyennée sur une plage aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal est montré pour différentes températures sur la Figure V.26.

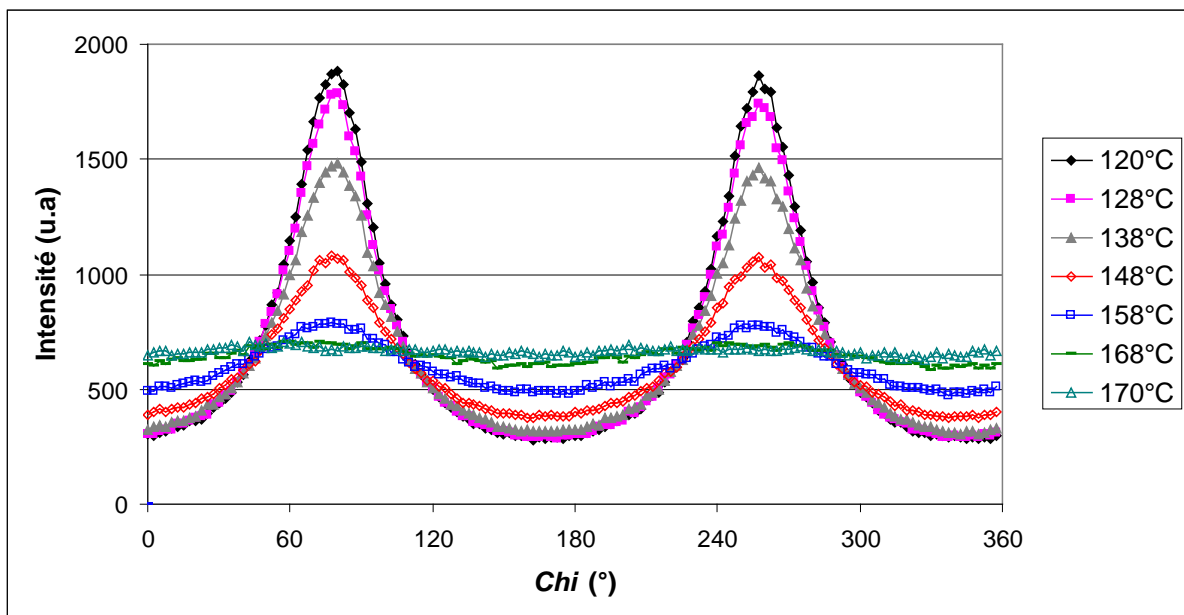


Figure V.26 : Intensité moyennée sur une plage de q aux alentours de q^* en fonction de l'angle azimutal, à différentes températures durant une chauffe à 10 °C/min après un traitement LAOS à 120 °C ; 50% ; 40 rad/s.

L'intensité des spots à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ diminue durant la chauffe au profit de l'apparition d'un cercle d'intensité à q^* . La disparition totale des pics a lieu entre 158 °C et 168 °C. On en déduit qu'à 168 °C la température est supérieure à la T_{ODT} du matériau. Ce

résultat est cohérent avec la T_{ODT} évaluée dans le chapitre II en rhéologie (aux alentours de 160 °C).

Cependant, on constate sur la Figure V.26 que la désorientation débute entre 138 °C et 148 °C. La ODT n'est donc absolument pas franche pour ce polymère. Néanmoins, il faut rappeler que ce matériau est moins bien défini que les autres étudiés : $I_p = 1.25$. A cela on peut rajouter que sa composition peut être quelque peu fluctuante. Ainsi, il n'est pas possible de conserver après le cisaillement, une orientation lorsqu'elle a été effectuée à 150 °C.

Conclusions :

Dans ce chapitre, trois morphologies ont pu être étudiées par le biais de divers copolymères.

En accord avec la *SCFT*, nous avons montré que la T_{OOT} de copolymères SIS, de morphologie initiale et M_n identique, va croître avec l'augmentation du ratio S/I. Dans le cas de nos SIS, cette transition ordre-ordre voit le passage d'une morphologie *HEX* à une morphologie *BCC*.

Pour une morphologie *HEX*, l'application d'un cisaillement contrôlé à une température inférieure à la T_{OOT} du matériau peut engendrer l'orientation des cylindres suivant la direction du cisaillement. Dans ce chapitre, cette observation a été faite sur le SIS-14% et le SIS-22%. Cette orientation peut-être détruite par chauffage jusqu'à une température supérieure à la T_{OOT} .

L'étude du SIS-14% a permis d'observer le comportement sous cisaillement d'un copolymère de morphologie initiale *HEX* au dessus de sa T_{OOT} initiale car l'application d'un cisaillement engendre une augmentation de cette température de transition. Ainsi, des cylindres s'orientent suivant la direction du cisaillement s'il est sollicité à une température au dessus mais proche de sa T_{OOT} car, pour des conditions de *LAOS* de 200 % et 1 rad/s, la valeur de la T_{OOT} augmente d'environ 20 °C. A l'arrêt du cisaillement, la T_{OOT} reprend sa valeur initiale ce qui engendre une transition vers une morphologie *BCC* orientée de type *BCC-jumelles*. La cinétique de cette transition est d'autant plus rapide que la température d'expérience est éloignée de la T_{OOT} initiale du matériau.

L'étude du SIS-22% nous a permis quant à elle de mettre en évidence plusieurs comportements possibles d'un échantillon présentant une morphologie *HEX* pré-orientée sous cisaillement. La possibilité de créer une structure bi-orientée a notamment été observée.

Concernant le M52N, son étude a permis de mettre en avant la possibilité d'obtenir divers orientations des lamelles suivant les conditions mécaniques appliquées au matériau. Ce matériau ne présentant pas de T_{OOT} , la température limite pour laquelle il est orientable est matérialisée par la T_{ODT} .

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude s'est attachée à décrire la structuration sous cisaillement contrôlé de copolymère triblocs de type ABA. La cinétique de structuration, la structure finale et les mécanismes y menant en sont les points clefs.

En premier lieu, une caractérisation précise des copolymères a été conduite, en particulier pour connaître les températures de transitions caractéristiques de chaque matériau, ce qui est primordial pour espérer modifier leur structure.

Dans le cas d'un matériau présentant uniquement une transition ordre-désordre, il est nécessaire de travailler entre la T_g et la T_{ODT} . C'est le cas du M52N. Appliquer un cisaillement dans cette plage de température peut, s'il est bien contrôlé, engendrer une orientation de la morphologie initiale. La direction d'orientation des lamelles de ce matériau c'est révélée dépendante du type de sollicitation. Nous avons mis en évidence la possibilité d'orienter les lamelles selon deux plans. L'orientation selon le plan (N_d ; T_d) est notamment observée. Or, d'après la littérature, cette orientation est « interdite ». Il pourrait être intéressant dans le futur d'étudier ce matériau dans les trois directions afin de déterminer la présence ou non d'une orientation supplémentaire selon (S_d ; T_d), menant ainsi à un matériau bi-orienté.

Pour un matériau dont l'évolution structurale avec l'augmentation de la température est plus complexe, la plage de température dépend du phénomène que l'on souhaite étudier. Dans le cas d'un copolymère de morphologie initiale *HEX* présentant une *OOT* vers le *BCC*, puis une *LDT* et enfin une *ODT*, si l'on veut étudier l'orientation de cylindres, il faut se placer entre la T_g et la T_{OOT} . Il est également possible d'étudier l'évolution sous cisaillement d'une morphologie *BCC* si l'on se place entre la T_{OOT} et la T_{LDT} .

Ainsi, pour les trois copolymères SIS, appliquer un cisaillement contrôlé en dessous de leurs T_{OOT} respectives engendre une orientation préférentielle des cylindres selon la direction du cisaillement. Cependant, cette orientation des cylindres n'est pas identique en fonction des différents paramètres thermomécaniques. L'orientation des cylindres selon la direction du cisaillement (S_d) reste la plus présente, mais une orientation minoritaire suivant T_d a également été mise en évidence dans certaines conditions. Une orientation privilégiée des plans de l'hexagone est également possible et lors de cette étude, seule l'orientation du plan (100) parallèle au plan de cisaillement a été obtenue. L'orientation macroscopique des cylindres suivant S_d et du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement est l'orientation de loin la plus marquée.

Trois paramètres se sont révélés importants pour générer la structure finale dans le cas de l'application d'un *LAOS* : la température, l'amplitude de déformation et la fréquence de sollicitation. L'étude de l'influence de chaque paramètre de façon indépendante a révélé une certaine continuité dans l'évolution jusqu'à la structure finale. Ainsi, l'orientation se produit en deux temps : alignement des cylindres selon la direction de cisaillement puis orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement.

Un phénomène de glissement de plans peut engendrer une phase quasi-rectangulaire. Ce phénomène est observé pour des déformations ou fréquences de sollicitation moins importantes que celles conduisant à l'orientation optimale. Ceci nous permet d'émettre l'hypothèse que ce phénomène intervient dans le mécanisme d'orientation des plans de l'hexagone.

La cinétique de cette orientation est également dépendante des paramètres thermodynamiques. Ainsi, on observe les tendances suivantes : le temps de structuration décroît en suivant une loi puissance avec l'augmentation de la déformation ou de la fréquence, alors que l'augmentation de la température rallonge le temps de structuration.

Le comportement aux alentours de la transition ordre-ordre a également été étudié. Nous avons démontré que l'application d'un cisaillement aboutit à l'augmentation de la T_{OOT} d'un matériau dont la morphologie transite de la morphologie *HEX* vers la morphologie *BCC*. Par exemple, cette augmentation est de l'ordre de 20 °C pour un *LAOS* de 200 % ; 1 rad/s. En conséquence, un cisaillement appliqué légèrement au dessus de la T_{OOT} du matériau engendre une transition vers la morphologie *HEX* qu'il est même possible d'orienter. A l'arrêt du cisaillement, la T_{OOT} reprend sa valeur initiale et la morphologie redevient sphérique. Si les cylindres ont été orientés, ces sphères vont s'organiser suivant un double réseau *BCC* « *BCC-jumelle* ».

Par ailleurs, un phénomène de « structuration par impulsion » a été mis en évidence. En effet, le suivi de l'évolution de la structure suite à l'application d'un cisaillement ne menant pas à une orientation complète de la morphologie, montre que le matériau peut continuer de se structurer par simple maintien de la température. Nous proposons un mécanisme de type *kink-band* pour expliquer cette observation. Nous n'avons cependant pas exploré cet aspect en profondeur et son étude pourrait être intéressante.

Conclusion générale

En termes de perspectives, quelques essais mécaniques sur des échantillons *post-mortem* ont été réalisés à l'aide d'une DMA (Dynamic Mechanical Analysis) afin de détecter une anisotropie de propriétés mécaniques. Cependant nous n'avons pas pu tirer des conclusions probantes de ces résultats. Il est en effet difficile d'obtenir des échantillons de taille suffisante et d'une géométrie bien contrôlée pour effectuer des mesures thermomécaniques fiables dans les trois directions. Il serait cependant intéressant de poursuivre le développement d'une méthodologie permettant cette étude.

Des essais de mesures diélectriques et couplages rhéologie/diélectrique ont également été effectués sur le SIS-17%. Malgré une légère anisotropie de propriétés détectée, la différence de conductivité entre les deux phases s'est avérée trop réduite pour conclure efficacement. Le dopage de la phase polyisoprène à l'iode après l'orientation a été tenté mais cela n'a pas suffi pour accroître cette différence.

Le dopage de la phase dispersée polystyrène à l'aide de charges conductrices ou d'un liquide ionique permettrait sans doute l'obtention de résultats plus probants et pourrait faire l'objet de futures études.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. IUPAC Recommendations 1996, Glossary of basic terms in polymer science. *PAC*, **1996**. 68, 2287.
2. Hermel T.J., Hahn S.F., Chaffin K.A., Gerberich W.W. et Bates F.S. Role of Molecular Architecture in Mechanical Failure of Glassy/Semicrystalline Block Copolymers: CEC vs CECEC Lamellae. *Macromolecules*, **2003**. 36, 2190
3. Szwarc M. Living Polymers. *Nature*, **1956**. 178, 1168.
4. Yoshida H., Watanabe H., Adachi K. et Kotaka T. Dielectric Normal Mode Process of Bifurcated Linear cis-Polyisoprene. *Macromolecules*, **1991**. 24, 2981.
5. Hamley I.W., Koppi K.A., Rosedale J.H., Bates F.S., Almdal K. and Mortensen K. Hexagonal Mesophases between Lamellae and Cylinders in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules*, **1993**. 26, 5959.
6. Honeker C.C. and Thomas E.L. Impact of Morphological Orientation in Determining Mechanical Properties in Triblock Copolymers Systems. *Chemistry of Materials*, **1996**. 8, 1702.
7. Wiesner U. Lamellar diblock copolymers under large amplitude oscillatory shear flow : order and dynamics. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1997**. 198, 3319
8. Stasiak J., Squires A.M., Castelletto V., Hamley I.W. and Moggridge G.D. Effect of Stretching on the Structure of Cylinder- and Sphere-Forming Styrene-Isoprene-Styrene Block Copolymers. *Macromolecules*, **2009**. 42, 5256.
9. Yamaoka I. and Kimura M. Effects of morphology on mechanical-properties of SBS triblock copolymer. *Polymer*, **1993**. 34, 4399.
10. Legge R., Holden N.R., Schroeder H.E. et Eds H.E. Thermoplastic Elastomers – A Comprehensive Review. *Hanser Publishers : Munich*, **1988**.
11. Meier D.J. Theoretical aspects of block copolymers. Legge NR Holden G Schroeder HE (eds) Thermoplastic elastomer. *Hanser Munich*, **1969**. Chap 11.
12. Meier D.J. Theory of block copolymers. I. Domain Formation in A-B block copolymers. *Journal of Polymer Science : Part C*, **1969**. 26, 81.
13. Helfand E. Block copolymer theory. III. Statistical mechanics of the microdomain structure. *Macromolecules*, **1975**. 8, 552.
14. Helfand E. and Wasserman Z.R. Block copolymer theory. 4. Narrow interphase approximation. *Macromolecules*, **1976**. 9, 879.
15. Helfand E. and Wasserman Z.R. Statistical thermodynamics of microdomain structures in block copolymer systems. *Polymer Engineering & Science*, **1977**. 17, 582.

Références bibliographiques

16. Helfand E. and Wasserman Z.R. Block copolymer theory. 5. Spherical microdomains. *Macromolecules*, **1978**. 11, 960.
17. Helfand E. and Wasserman Z.R. Block copolymer theory. 6. Cylindrical microdomains. *Macromolecules*, **1980**. 13, 994.
18. Helfand E. and Wasserman Z.R. Microdomain structure and interface in block copolymers. *Goodman I (ed) Developments in block copolymers-1. Applied Science, New York*, **1982**. Chap 4.
19. Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, **1980**. 13, 1602.
20. Matsen M.W. and Schick M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Physical Review Letters*, **1994**. 72, 2660.
21. Zhao W., Russell T.P. et Grason G.M. Orientational interactions in block copolymer melts : Self-Consistent Field Theory. *The Journal of Chemical Physics*, **2012**. 137, 104911.
22. Matsen M.W. Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts. *Macromolecules*, **2012**. 45, 2161.
23. Helfand E. and Sapse A.M. Theory of unsymmetric polymer-polymer interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **1975**. 62, 1327.
24. Bates F.S. and Fredrickson G.H. Conformational Asymmetry and Polymer-Polymer thermodynamics. *Macromolecules*, **1994**. 27, 1065.
25. Fredrickson G.H. and Helfand E. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *The Journal of Chemical Physics*, **1987**. 87, 697.
26. Rosedale J.H., Bates F.S., Almdal K., Mortensen K. et Wignall G.D. Order and disorder in symmetric diblock copolymer melts. *Macromolecules*, **1995**. 28, 1429.
27. Matsen M.W. and Bates F.S. Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *The Journal of Chemical Physics*, **1997**. 106, 2436.
28. Sakamoto N. et Hashimoto T. Ordering Dynamics of Cylindrical and Spherical Microdomains in Polystyrene-*block*-Polyisoprene-*block*-Polystyrene. 1. SAXS and TEM Observations for the Grain Formation. *Macromolecules*, **1998**. 31, 8493.
29. Spencer R.K. et Wickham R.A. Simulation of nucleation dynamics at the cylinder-to-lamellar transition in a diblock copolymer melt. *Soft Matter*, **2013**. 9, 3373.
30. Honda T. et Kawakatsu.T. Epitaxial Transition from Gyroid to Cylinder in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules*, **2006**. 39, 2340.
31. Qi S. et Wang Z. Kinetics of phase transitions in weakly segregated block copolymers : Pseudostable and transient states. *Physical Review E*, **1997**. 55(2), 1682.

32. Hashimoto T., Schibayama M., Kawai H., Watanabe H. and Kotaka T. Ordered Structure in Block Polymer Solutions. 2. Its Effect on Rheological Behavior. *Macromolecules*, **1983**. 16, 361.
33. Kim J.K., Lee H.H., Sakurai S., Aida S., Masamoto J., Nomura S., Kitagawa Y. and Suda Y. Lattice Disordering and Domain Disolution Transitions in polystyrene-*block*-poly(ethylene-*co*-but-1-ene)-*block*-polystyrene Triblock Copolymer Having a highly Asymetric Composition. *Macromolecules*, **1999**. 32, 6707.
34. Gouinlock E.V. and Porter R.S. Linear Dynamic Mechanical-Properties of an SBS Block Copolymer. *Polymer engineering & Science*, **1977**. 17, 535.
35. Chung C.I. and Lin M.I. Nature of Melt Rheological Transition in a Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer. *Journal of Polymer Science. Part B : Polymer Physics*, **1978**. 16, 545.
36. Widmaier J.M. and Meyer G.C. Structural Evolution of an ABA Poly(styrene-*b*-isoprene) Block Copolymer with Temperature. *Journal of Polymer Science. Part B : Polymer Physics*, **1980**. 18, 2217
37. Han C.D., Baek D.M., and Kim J.K. Effect of Microdomain Structure on the Order-Disorder Transtion-Temperature of Polystyrene-*block*-Polyisoprene-*block*-Polystyrene copolymers. *Macromolecules*, **1990**. 23, 561.
38. Han C.D., Baek D.M., Kim J.K., Ogawa T. and Hashimoto T. Effect of Volume Fraction on the Order-Disorder Transition in Low-Molecular-Weight Polystyrene-*block*-Polyisoprene copolymers.1 Order-Disorder Transition-Temperature Determined by Rheological Measurements. *Macromolecules*, **1995**. 28, 5043.
39. Hashimoto T., Shibayama M. and Kawai H. Order Structure in Block Polymer Solutions. 4. Scaling Rules on Size of Fluctuations with Block Molecular Weight, Concentration, and Temperature in Segregation and Homogeneous Regimes. *Macromolecules*, **1983**. 16, 1093.
40. Mori K., Hasegawa H. and Hashimoto T. Small-Angle X-Ray-Scattering from Bulk Block Polymers in disordered State - Estimation of X-Values from Accidental Thermal Fluctuations. *Polymer Journal*, **1985**. 17, 799.
41. Leibler L. and Benoit H. Theory of Correlations in Partly Labeled Homopolymer Melts. *Polymer*, **1981**. 22, 195.
42. deGennes P-G. Scalling Concepts in Polymer Physics. *Cornell University Press : Ithaca, NY*, **1979**.
43. Legrand AD. and Legrand DG. Small-Angle X-Ray-Scattering from Block Copolymer. 3. Random Phase Approximation. *Macromolecules*, **1979**. 12, 450.
44. Benmouna M. and Benoit H. Scattering from Co-Polymer Solutions at Finite Concentration. *Journal of Polymer Science. Part B : Polymer Physics*, **1983**. 21, 1227.

45. Matsen M.W. Bridging and looping in multiblock copolymer melts. *The Journal of Chemical Physics*, **1995**. 102, 3884.
46. Gehlsen M.D., Almdal K. et Bates F.S. Order-Disorder Transition : Diblock versus Triblock Copolymers. *Macromolecules*, **1992**. 25, 939.
47. Mai S.M., Mingvanish W., Turner S.C., Chaibundit C., Fairclough J.P.A., Ryan A.J., Heatley F. et Booth C. Microphase-separation behavior of triblock copolymer melts, comparison with diblock copolymer melts. *Macromolecules*, **2000**. 33, 5124.
48. Mayes A.M. et Olvera de la Cruz M. Concentration fluctuation effects on disorder-order transitions in block copolymer melts. *The Journal of Chemical Physics*, **1991**. 95, 4670.
49. Matsen M.W. et Thompson R.B. Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts. *The Journal of Chemical Physics*, **1999**. 111(15), 7139.
50. Abu-Sharkh B. et AlSunaidi A. Morphology and Conformation Analysis of Self-Assembled Triblock Copolymer Melts. *Mocromolecular Theory and Simulation*, **2006**. 15, 507.
51. Banaszak M., Woloszczuk S., Pakula T. et Jurga S. Computer simulation of structure and microphase separation in model A-B-A triblock copolymers. *Physical Review E*, **2002**. 66, 031804.
52. Woloszczuk S. et Babaszak M. Effects of compositional asymmetry in phase behavior of ABA triblock copolymer melts from Monte Carlo simulation. *The European Physical Journal E*, **2010**. 33, 343.
53. Karatasos K. et Anastasiadis S.H. On de Loops-to-Bridges in Ordered Triblock Copolymers : An Investigation by Dielectric Relaxation Spectroscopy an Computer Simulations. *Macromolecules*, **2000**. 33, 523.
54. Watanabe H. et Tan H. Dielectric Investigation of Bridge Fraction in Tribloc/Diblock Mixed Lamella. *Macromolecules*, **2004**. 37, 5118.
55. Ryu C.Y., Lee M.S., Hadjuk D.A. et Lodge T.P. Structure and viscoelasticity of matched asymmetric diblock and triblock copolymers in the cylinder and sphere microstructures. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, **1997**. 35, 2811.
56. Anastasiadis S.H., Retsos H., Toprakcioglu C., Menelle A. and Hadziioannou G. On the Interfacial Widht in Triblock versus Diblock Copolymers : A Neutron Reflectivity Investigation. *Macromolecules*, **1998**. 31, 6600.
57. Ferri D., Wolff D., Springer J., Francescangeli O., Laus M., Angeloni A.S., Galli G. and Chiellini E. Phase and orientational behaviors in liquid crystalline main-chain/side-group block copolymers. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, **1998**. 36, 21.

58. Hamley I.W., Castelletto V., Lu Z.B., Imrie C.T., Itoh T. and Al-Hussein M. Interplay between smectic ordering and microphase separation in a series of side-group liquid-crystal block copolymers. *Macromolecules*, **2004**. 37, 4798.
59. Tomikawa N., Lu Z., Itoh T., Imrie C.T., Adachi M. and Tokita M. Orientation of microphase-segregated cylinders in liquid crystalline diblock copolymer by magnetic field. *Japanese Journal of applied Physics*, **2005**. 44, L711.
60. Kawai T. and Kimura T. Magnetic orientation of isotactic polypropylene. *Polymer*, **2000**. 41, 155.
61. Yasui A., Kimura F., Kiyoshi T., Kimura T., Yeonhwan J. and Sakurai S. Microdomain orientation in chelate-doped block copolymers by a high magnetic field. *Kobunshi Ronbunshu*, **2007**. 64, 317.
62. Gopinadhan M., Majewski P.W., Choo Y. and Osuji O. Order-Disorder Transition and Alignment Dynamics of a Block Copolymer Under High Magnetic Field by In Situ X-Ray Scattering. *Physical Review Letters*, **2013**. 110, 078301.
63. Amundson K., Helfand E., Davis D.D., Quan X. and Patel S.S. Effect of an Electrical Field on Block Copolymer Microstructure. *Macromolecules*, **1991**. 24, 6546.
64. Amundson K., Helfand E., Quan X. and Smith S.D. Alignment of Lamellar Block Copolymer Microstructure in an Electrical Field. 1. Alignment Kinetics. *Macromolecules*, **1993**. 26, 2698.
65. Thurn-Albrecht T., DeRouchey J., Russell T.P. and Jaeger H.M. Overcoming Interfacial Interactions with Electric Fields. *Macromolecules*, **2000**. 33, 3250.
66. Thurn-Albrecht T., DeRouchey J., Russell T.P. and Kolb R. Pathways toward Electric Field Induced Alignment of Block Copolymers. *Macromolecules*, **2002**. 35, 8106.
67. Böker A., Elbs H., Hänsel H., Knoll A., Ludwigs S., Zettl H., Urban V., Abetz V., Müller A.H.E. and Krausch G. Microscopic Mechanisms of Electric-Field-Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains. *Physical Review Letters*, **2002**. 89(13), 135502.
68. Schmidt K., Böker A., Zettl H., Schubert F., Hänsel H., Fischer F., Weiss T.M., Abetz V., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A. and Krausch G. Influence of initial Order on the Microscopic Mechanism of Electric Field Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains. *Langmuir*, **2005**. 21, 11974.
69. Liedel C., Hund M., Olszowka V. and Böker A. On the alignment of a cylindrical block copolymer : a time-resolved and 3-dimensional SFM study. *Soft Matter*, **2012**. 8, 995.
70. Morkved, T.L., Lu, M., Urbas A.M., Ehrichs E.E., Jaeger H.M., Mansky H.M. and Russell T.P. Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields. *Science*, **1996**. 273, 931.

71. Mansky P., DeRouchey J., Russel T.P., Mays J., Pitsikalis M., Morkved T. and Jaeger K. Large-Area Domain Alignment in a Block Copolymer Thin Films Using Electric Fields. *Macromolecules*, **1998**. 31, 4399.
72. Olszowka V., Tsarkova L. and Böker A. 3-dimensional control over lamella orientation and order in thick block copolymer films. *Soft Matter*, **2009**. 5, 812.
73. Xu T., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A., Gang O., Ocko B., Zhu Y.Q., Gido S.P. and Russell T.P. Electric Field Induced Sphere-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer thin Films. *Macromolecules*, **2004**. 37, 6980.
74. Lyakhova K.S., Zvelindovsky A.V. and Sevink G.J.A. Kinetic Pathways of Order-to-Order Phase Transitions in Block Copolymer Films under an Electric Field. *Macromolecules*, **2006**. 39, 3024.
75. Ly D.Q., Honda T., Kawakatsu T. and Zvelindovsky A.V. Kinetic Pathway of Gyroid-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer Melt under an Electric Field. *Macromolecules*, **2007**. 40, 2928.
76. Pinna M. and Zvelindovsky A.V. Kinetic Pathway of Gyroid-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer Melt under an Electric Field : cell Dynamics Simulation. *Soft Matter*, **2008**. 4, 316.
77. Keller A., Pedemonte E. and Willmouth F.M. Macro lattice segregated amorphous phases of a three block copolymer. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **1970**. 238(1-2), 386.
78. Dlugosz J., Folkes M.J. and Keller A. Macrolattice based on a lamellar morphology in a SBS copolymer. *Journal of Polymer Science, Part : B. Polymer Physics*, **1973**. 11, 929.
79. Folkes M.J. and Keller A. Optical and swelling properties of macroscopic single-crystals of an S-B-S copolymer. 1. Samples processing a lamellar morphology. *Journal of Polymer Science, Part : B. Polymer Physics*, **1976**. 14, 833.
80. Koppi K.A., Tirell M., Bates F.S., Almdal K. and Colby R.H. Lamellae orientation in dynamically sheared diblock copolymer melts. *Journal de Physique II France*, **1992**. 2, 1941.
81. Fredrickson G.H. Steady shear alignment of block copolymers near the isotropic-lamellar transition. *Journal of Rheology (N.Y)*, **1994**. 38, 1045.
82. Zhang Y., Wiesner U. and Spiess H. Frequency Dependence of Orientation in Dynamically Sheared Diblock Copolymers. *Macromolecules*, **1995**. 28, 778.
83. Riise B.L., Fredrickson G.H., Larson R.G. and Pearson D.S. Rheology and Shear-Induced Alignment of Lamellar Diblock and Triblock Copolymers. *Macromolecules*, **1995**. 28, 7653.

Références bibliographiques

84. Gupta V.K., Krishnamoorti R., Chen Z-R., Kornfiel J.A., Smith S.D., Satkowski M.M. and Grothaus J.T. Dynamics of Shear Alignment in a Lamellar Diblock Copolymer : Interplay of Frequency, Strain Amplitude, and Temperature. *Macromolecules*, **1996**. 29, 875.
85. Maring D. and Wiesner U. Treshold Strain Value for Perpendicular Orientation in Dynamically Sheared Diblock Copolymers. *Macromolecules*, **1997**. 30, 660.
86. Kannan R.M. and Kornfield J.A. Evolution of Microstructure and Viscoelasticity during Flow Alignment of a Lamellar Diblock Copolymer. *Macromolecules*, **1994**. 27, 1177.
87. Gupta V.K., Krishnamoorti R., Kornfield J.A. and Smith S.D. Evolution of Microstructure during Shear Alignment in a Polystyrene-Polyisoprene Lamellar Diblock Copolymer. *Macromolecules*, **1995**. 28, 4464.
88. Patel S.S, Larson R.G., Winey K.I. and Watanabe H. Shear Orientation and Rheology of a Lamellar Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer. *Macromolecules*, **1995**. 28, 4313.
89. Polis D.L. and Winey K.I. Kink Bands in a Lamellar Diblock Copolymer Induced by Large Amplitude Oscillatory Shear. *Macromolecules*, **1996**. 29, 8180.
90. Polis D.L. and Winey K.I. Controlling Kink Band Morphology in Block Copolymers : Threshold Criteria and Stability. *Macromolecules*, **1998**. 31, 3617.
91. Polis D.L., Smith S.D., Terrill N.J., Ryan A.J., Morse D.C. and Winey K.I. Shear-Induced Lamellar Rotation Observed in a Diblock Copolymer by in-Situ Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, **1999**. 32, 4668.
92. Qiao L. and Winey K.I. Evolution of Kink Bands and Tilt Boundaries in Block Copolymers at Large Shear Strains. *Macromolecules*, **2000**. 33, 851.
93. Vigild M.E., Chu C., Sugiyama M., Chaffin K.A. and Bates F.S. Influence of Shear on the Alignment of a Lamellae-Forming Pentablock Copolymer. *Macromolecules*, **2001**. 34, 951.
94. Harada T., Bates F.S. and Lodge T.P. Transverse Orientation of Lamellae and Cylinders by Solution Extrusion of a Pentablock Copolymer. *Macromolecules*, **2003**. 36, 5440.
95. Wang H., Kesani P.K., Hammouda B. and Balsara N.P. Undulations and Disorder in Block Copolymer Lamellae under Shear Flow. *Macromolecules*, **1997**. 30, 982.
96. Wang H., Newstein M.C., Krishnan A., Balsara N.P., Garetz B.A., Hammouda B. and Krishnamoorti R. Ordering Kinetics and Alignment of Block Copolymer lamellae under Shear Flow. *Macromolecules*, **1999**. 32, 3695.

Références bibliographiques

97. Hermel T.J., Wu L., Hahn S.F., Lodge T.P. and Bates F.S. Shear-Induced Lamellae Alignment in Matched Triblock and Pentablock Copolymers. *Macromolecules*, **2002**. 35, 4685.
98. Langela M., Wiesner U., Spiess H.W. and Wilhelm M. Microphase Reorientation in Block Copolymer Melts As Detected via FT Rheology and 2D-SAXS. *Macromolecules*, **2002**. 35, 3198.
99. Oelschlaeger C., Gutmann J.S., Wolkenhauer M., Spiess H-W., Knoll K. and Wilhelm M. Kinetics of Shear Microphase Orientation and Reorientation in Lamellar Diblock and triblock Copolymer Melts as Detected via FT-Rheology and 2D-SAXS. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2007**. 208, 1719.
100. Meins T., Hyun K., Dingenouts N., Fotouhi Ardakani M., Struth B. and Wilhelm M. New Insight to the Mechanism of the Shear-Induced Macroscopic Alignment of Diblock Copolymer Melts by a Unique and Newly Developed Rheo-SAXS Combination. *Macromolecules*, **2012**. 45, 455.
101. Meins T., Dingenouts N., Kübel J., Wilhelm M. *In-Situ* Rheodielectric, *ex-situ* 2D-SAXS, and Fourier Transform Rheology Investigations of the Shear-Induced Alignment of Poly(styrene-*b*-1,4-isoprene) Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules*, **2012**. 45, 7206.
102. Terrisse J. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1973.
103. Hadziioannou G., Mathis A. and Skoulios A. Obtention de « monocristaux » de copolymères triséquencés styrène/isoprène/styrène par cisaillement plan. *Colloid & Polymer Science*, **1979**. 257, 136.
104. Morrison F.A. and Winter H.H. Effect of Unidirectional Shear on the Structure of Triblock Copolymers. 1. Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene. *Macromolecules*, **1989**. 22, 3533.
105. Morrison F.A., Winter H.H., Gronski W. and Barnes J.D. Effect of Unidirectional Shear on the Structure of Triblock Copolymers. 2. Polystyrene-Polyisoprene-Polystyrene. *Macromolecules*, **1990**. 23, 4200.
106. Almdal K., Bates F.S. and Mortensen K. Order, disorder, and fluctuation effects in a asymmetric poly(ethylene-propylene)-poly(ethylethylene) diblock copolymer. *The Journal of Chemical Physics*, **1992**. 96(12), 9122.
107. Fredrickson G.H. and Bates F.S. Dynamics of block copolymers : Theory and experiment. *Annual Review of Materials Science*, **1996**. 26,501.
108. Nakatani A.I., Morrison F.A., Douglas J.F., Mays J.W., Jackson C.L., Muthukumar M. and Han C.C. The influence of shear on the ordering temperature of a triblock copolymer melt. *The Journal of Chemical Physics*, **1996**. 104(4), 1589.

Références bibliographiques

109. Winter H.H., Scott D.B., Gronski W., Okamoto S. and Hashimoto T. Ordering by Flow near the Disorder-Order Transition of a Triblock Styrene-Isoprene-Styrene. *Macromolecules*, **1993**. 26, 7236.
110. Koppi K.A., Tirrell M., Bates F.S., Almdal K. and Mortensen K. Epitaxial growth and shearing of the body centered cubic phase in diblock copolymer melts. *Journal of Rheology*, **1994**. 38(4), 999.
111. Tepe T., Schulz M.F., Zhao J., Tirrell M. and Bates F.S. Variable Shear-Induced Orientation of a Diblock Copolymer Hexagonal Phase. *Macromolecules*, **1995**. 28, 3008.
112. Sota N., Saijo K., Hasegawa H. and Hashimoto T. Directed Self-Assembly of Block Copolymers into Twin BCC-Sphere : Phase Transition Process from Aligned Hex-Cylinder to BCC-Sphere Induced by a Temperature Jump between the Two Equilibrium Phases. *Macromolecules*, **2013**. 46, 2298.
113. Morrison F.A., Mays J.W., Muthukumar M., Nakatani A.I. and Han C.C. Shear-Induced Morphological Structures in Triblock Copolymers. *Macromolecules*, **1993**. 26, 5271.
114. Jackson C.L., Barnes K.A., Morrison F.A., Mays J.W., Nakatani A.I. and Han C.C. A Shear-Induced Martensitic-like Transformation in a Block Copolymer Melt. *Macromolecules*, **1995**. 28, 713. Erratum : *Macromolecules*, **1995**. 28, 5162.
115. Morozov A.N., Zvelindovsky A.V. and Fraaije J.G.E.M. Orientational Phase Transitions in the Hexagonal Phase of a diblock Copolymer Melt Under Shear Flow. *Physical Review*, **2000**. 61, 4125.
116. Luo K. and Yang Y. Orientational phase transitions in the hexagonal cylinder phase kinetic pathways of lamellar phase to hexagonal phase transition of asymmetric diblock copolymers under steady shear flow. *Polymer*, **2004**. 45, 6745.
117. Stasiak J., Mackley M.R., Squires A.M., Castelletto V., Hamley I.W. and Moggridge G.D. Dynamics of shear—induced orientation transitions in block copolymers. *Soft Matter*, **2010**. 6, 1941.
118. Kawazaki K. and Onuki A. Dynamics and rheology of diblock copolymers quenched into nanophase separated states. *Physical Review A*, **1990**. 42, 3664.
119. Kossuth M.B., Morse D.C. and Bates F.S. Viscoelastic behavior of cubic phases in block copolymer melts. *Journal of Rheology*, **1999**. 32, 6707.
120. Almdal K., Koppi K. and Bates F.S. Dynamically Sheared Body-Centered-Cubic Ordered Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules*, **1993**. 26, 4058.
121. Ackerson B.J. and Clark N.A. Shear-induced partial translational ordering of a colloidal solid. *Physical Review A*, **1984**. 30, 906.

Références bibliographiques

122. Mortensen K., Almdal K., Kleppinger R., Mischenko N. and Reynaers H. Networks of gel-forming triblock copolymer solutions : *In-situ* SANS and rheological measurements. *Physica B*, **1998**. 241, 1025.
123. Okamoto S., Saijo K. and Hashimoto T. Dynamic SAXS Studies of Sphere-Forming Block Copolymers under Large Oscillatory Shear Deformation. *Macromolecules*, **1994**. 27, 3753.
124. Soenen H., Berghmans H., Winter H.H. and Overbergh N. Oredring and structure formation in triblock copolymer solutions. Part I. Rheological observations. *Polymer*, **1997**. 22, 5653.
125. Shin G., Sakomoto N., Saijo K., Suehiro S. and Hashimoto T. Time-Resolved SAXS Studies of a Sphere-Forming Block Copolymer under Large Oscillatory Shear Deformation. *Macromolecules*, **2000**. 33, 9002.
126. Saijo K., Shin G., Hashimoto T., Amemiya Y. and Ito K. Strain-Phase-Resolved Dynamic SAXS Studies of BCC-Spherical Domains in Block Copolymers under LAOS : Creation of Twinned BCC-Sphere and Their Dynamic Response. *Macromolecules*, **2013**. 46, 1549.
127. Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C.C., Kim G., Thomas E.L. and Fetters L.J. The Gyroid : A New Equilibrium Morphology in Weakly Segregated Diblock Copolymers. *Macromolecules*, **1994**. 27, 4063.
128. Schulz M.F., Bates F.S., Almdal K. and Mortensen K. Epitaxial Relationship for Hexagonal-to-Cubic Phase Transition in a Block Copolymer Mixture. *Physical Review Letters*, **1994**. 73(1), 86.
129. Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K., Hamley I.W., Fairclough J.P.A. and Ryan A.J. Transformations to and from the Gyroid Phase in a Diblock Copolymer. *Macromolecules*, **1998**. 31, 5702.
130. Hamley I.W., Koppi K.A., Rosedale J.H., Bates F.S., Almdal K. and Mortensen K. Hexagonal Mesophases between Lamellae and Cylinders in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules*, **1993**. 26, 5959.
131. Zhao J., Majumdar B., Schulz M.F., Bates F.S., Almdal K., Mortensen K., Hajduk D.A. and Gruner S.M. Phase Behavior of Pure Diblocks and Binary Diblock Blends of Poly(ethylene)-poly(ethylene). *Macromolecules*, **1996**. 29, 1204.
132. Hamley I.W., Fairclough J.P.A., Ryan A.J., Mai S-M. and Booth C. Lamellar-to-Gyroid transition in a poly(oxyethylene)-poly(oxybutylene) diblock copolymer melt. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**. 1, 2097.
133. Sakurai S., Kota T., Isobe D., Sakurai K., Ono T. J. Imaizumi K. and Nomura S. Synchrotron small-angle x-ray scattering studies on flow-induced gyroid to cylinder transition in an elastomeric SBS triblock copolymer. *Journal of macromolecular Science, Part B : Physics*, **2004**. B43, 1

Références bibliographiques

134. Vigild M.E., Eskimergeren R., Mortensen K. SANS, SAXS, rheology and birefringence-strenghts and weaknesses in probing phase behaviour of a diblock copolymer. *Physica B*, **2004**. 350, e885.
135. Eskimergeren R., Mortensen K. and Vigild M. Shear Instability of a Gyroid Diblock Copolymer. *Macromolecules*, **2005**. 38, 1286.
136. Koppi K.A., Tirrell M. and Bates F.S. Shear-Induced Isotropic-to-Lamellar Transition. *Physical Review Letters*, **1993**. 70(10), 1449.
137. Cates M.E. and Milner S.T. Role of shear in the isotropic-to-lamellar transition. *Physical Review Letter*, **1989**. 62, 1856.
138. Marques C.M. and Cates M.E. Hexagonal and Lamellar Mesophases Induced by Shear. *Journal de Physique*, **1990**. 51, 1733.
139. Almdal K., Mortensen K., Koppi K.A., Tirrell M. and Bates F.S. Istropic and Anisotropic Compostion Fluctuations Close to the Order-to-Disorder Transition in an Asymetric Diblock Copolymer Melt Subjected to Reciprocating Shear Fields. *Journal de Physique II France*, **1996**. 6, 617.
140. Bates F.S., Koppi K.A., Tirrell M., Almdal K. and Mortensen K. Influence of Shear on the Hexagonal-to-Dorder Transtion in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules*, **1994**. 27, 5934.
141. Balsara N.P. and Dai H.J. A transition from shear-induced order to shear-induced disorder in block copolymers. *The Journal of Chemical Physics*, **1996**. 105(7), 2942.
142. Tepe T., Hajduk D.A., Hillmyer M.A., Weimann P.A., Tirrell M., Bates F.S., Almdal K. and Mortensen K. Influence of shear on a lamellar triblock copolymer near the order-disorder transition. *Journal of Rheology*, **1997**. 41, 1147.
143. Bates F.S., Koppi K.A., Tirrell M., Almdal K. and Mortensen K. Influence of Shear on the Hexagonal-to-Disorder Transtion in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules*, **1994**. 27, 5934.
144. Kim S.H., Misner M.J., Xu T., Kimura M. and Russell T.P. Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation. *Advanced Matererials*, **2004**. 16, 226.
145. Knoll A., Horvat A., Lyakhova K.S., Krausch G., Sevink G.J.A., Zvelindovsky A.V. and Magerle R. Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers. *Physical Review Letters*, **2002**. 89(3), 035501-1.
146. Hajduk D.A., Gruner S.M., Erramilli S., Register R.A. and Fetters L.J. High-Pressure Effects on the Order-Disorder Transition in Block Copolymer Melts. *Macromolecules*, **1996**. 29, 1473.

Références bibliographiques

147. Hajduk D.A., Urayama P., Gruner S.M., Erramilli S., Register R.A., Brister K. and Fetters L.J. High-Pressure Effects on the Disordered Phase of Block Copolymer Melts. *Macromolecules*, **1995**. 28, 7148.
148. Lee H.H., Jeong W-Y., Kim J.K., Ihn K.J., Kornfield J.A., Wang Z-G. and Qi S. Orientational Proliferation and Successive Twinning from Thermoreversible Hexagonal-Body-Centered Cubic Transitions. *Macromolecules*, **2002**. 35, 785.
149. Wang Z., Li B., Jin Q., Ding D. and Shi A-C. Self-Assembly of Cylinder-Forming ABA Triblock Copolymers under Cylindrical Confinement. *Macromolecular Theory and Simulations*, **2008**. 17, 301.
150. Han J.H., Feng D., Choi-Feng C. and Han C.D. Effects of sample preparation and flow geometry on the rheological behaviour and morphology of macrophase-separated block copolymers : comparison of cone-and-plate and capillary data. *Polymer*, **1995**. 36, 155.
151. Sakamoto N. and Hashimoto T. Ordering Dynamics of Cylindrical and Spherical Microdomains in Polystyrene-*block*-Polyisoprene-*block*-Polystyrene. 1. SAXS and TEM Observations for the Grain Formation. *Macromolecules*, **1998**. 31, 8493.
152. Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 2- Crystal Nucleation, Growth, Annealing. *Academic Press, New York*, **1976**. Chap 5.
153. Warren B.E. X-Ray diffraction. *Dover*, **1969**.
154. Ryu C.Y. and Lodge T.P. Thermodynamic Stability and Anisotropic Fluctuations in the Cylinder-to-Sphere Transition of a Block Copolymer. *Macromolecules*, **1999**. 32, 7190.
155. Kimishima K., Saijo K., Koga T. and Hashimoto T. Time-Resolved High-Resolution SAXS Studies of OOT Process and Mechanism from Hex-Cylinder to BCC-Sphere in a Polystyrene-*block*-polyisoprene Diblock Copolymer. *Macromolecules*, **2013**. en cours de publication.